(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-229285
(P2013-229285A)
(43)公開日　平成25年11月7日(2013.11.7)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 14/00	(2006.01)	H01M	14/00	P	4C055
C09B 57/10	(2006.01)	C09B	57/10	CSP	4C056
C09B 67/44	(2006.01)	C09B	67/44	A	4C063
C07F 7/18	(2006.01)	C07F	7/18	U	4H049
H01L 31/04	(2006.01)	H01L	31/04	Z	4H050

審査請求 未請求　請求項の数 31　ＯＬ　（全 105 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2012-232400 (P2012-232400)
(22)出願日　平成24年10月19日 (2012.10.19)
(31)優先権主張番号　特願2011-275129 (P2011-275129)
(32)優先日　平成23年12月15日 (2011.12.15)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)
(31)優先権主張番号　特願2012-78148 (P2012-78148)
(32)優先日　平成24年3月29日 (2012.3.29)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

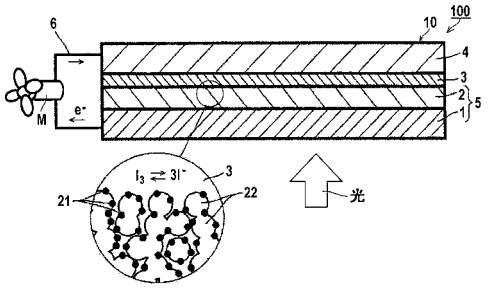
（出願人による申告）平成２２年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電システム次世代高性能技術の開発」委託研究、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100076439
弁理士　飯田　敏三
(74)代理人　100131288
弁理士　宮前　尚祐
(72)発明者　谷　征夫
神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地
富士フイルム株式会社内
(72)発明者　小林　克
神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地
富士フイルム株式会社内

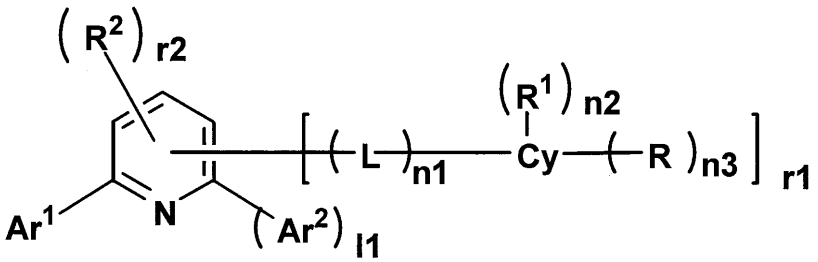
最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属錯体色素、光電変換素子、色素増感太陽電池、色素溶液および化合物

(57)【要約】　（修正有）
【課題】性能のバラツキの低減と、光電変換効率及び耐久性の向上を両立させる金属錯体色素を使用する光電変換素子を提供する。
【解決手段】導電性支持体１上側に色素２１が吸着された半導体微粒子２２の層を有する感光体層２と、電荷移動体層３、と対極４とを有する光電変換素子であって、該色素が、酸性基を少なくとも１つ有する３座の配位子を少なくとも１つ有し、金属原子Mに配位する配位子の少なくとも１つがｓｐ２炭素原子を有し、該ｓｐ２炭素原子に環状の基が結合しており、該ｓｐ２炭素原子と直結する該環状の基の原子に対してα位またはβ位の原子に、置換基Ｒが置換され、該置換基Ｒが結合したα位またはβ位の原子をＧ１とし、該原子Ｇ１に直接結合する上記置換基Ｒの原子をＧ２とした場合、上記原子Ｇ１を中心にした、上記金属原子M、上記原子Ｇ１および上記原子Ｇ２の成す角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）が１５０°以下である光電変換素子。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
導電性支持体上側に、色素が吸着された半導体微粒子の層を有する感光体層と、電解質を含む電荷移動体層と、対極とを有する光電変換素子であって、該色素が、酸性基を少なくとも１つ有する３座の配位子を少なくとも１つ有し、金属原子Ｍに配位する配位子の少なくとも１つがｓｐ２炭素原子を有し、該ｓｐ２炭素原子に、環状の基が結合しており、該ｓｐ２炭素原子と直結する該環状の基の原子から炭素原子でつながる環状の位置において、該ｓｐ２炭素原子と直結する該環状の基の原子に対してα位またはβ位の原子に、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基から選択される置換基Ｒが置換され、該置換基Ｒが結合したα位またはβ位の原子をＧ１とし、該原子Ｇ１に直接結合する上記置換基Ｒの原子をＧ２とした場合、上記原子Ｇ１を中心にした、上記金属原子Ｍ、上記原子Ｇ１および上記原子Ｇ２の成す角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）が１５０°以下である光電変換素子。
【請求項２】
前記ｓｐ２炭素原子が、環を構成する炭素原子または芳香環と共役したエチレン構造における炭素原子である請求項１に記載の光電変換素子。
【請求項３】
前記原子Ｇ１と、前記置換基Ｒの連結を通じて最も遠い位置に存在する原子を結ぶ連結鎖の連結鎖数（結合数）のうちの最大の連結鎖数N_Rが、前記金属原子Ｍから前記原子Ｇ１とを結ぶ連結鎖の連結鎖数（結合数）のうちの最小の連結鎖数N_{M-G1}の１／２倍より多い請求項１または２に記載の光電変換素子。
【請求項４】
前記最大の連結鎖数N_Rが、前記最小の連結鎖数N_{M-G1}の１倍より多い請求項３に記載の光電変換素子。
【請求項５】
前記角θが鋭角であり、かつ前記置換基Ｒが前記環状の基のα位に結合する請求項１～４のいずれか１項に記載の光電変換素子。
【請求項６】
前記金属錯体色素が、下記式（Ｉ）で表される請求項１～５のいずれか１項に記載の光電変換素子。
Ｍ（ＬＤ）ｍ１（ＬＡ）ｍ２（Ｘ）ｍ３・ＣＩ・・・式（Ｉ）
（式中、ＭはＲｕまたはＯｓを表し、ＬＤは下記式（Ａ）で表される２座または３座の配位子を表し、ＬＡは下記式（Ｂ）で表される３座の配位子を表し、Ｘは単座配位子を表し、ＣＩは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。ｍ１は１または２を表し、ｍ２は１を表し、ｍ３は０または１を表す。）
【化１】



式（Ａ）

（式中、Ｃｙは環状の基を表し、Ｒは、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基を表し、R^1は

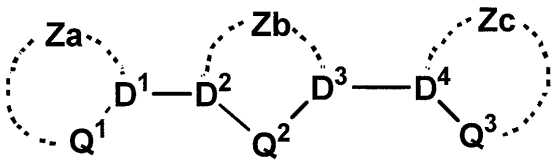
、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基、シリルオキシ基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、R^2は置換基を表す。

Ar^1およびAr^2は各々独立にアニオンを有する炭素環芳香族基、孤立電子対を有する含窒素芳香族基、またはアニオンを有する含窒素芳香族基を表す。

Ｌは、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。

ｎ１は０～３の整数を表し、ｎ２は０～４の整数を表し、ｎ３は１または２を表し、ｒ１は１～３の整数を表し、ｒ２は０～２の整数を表し、ｌ１は０または１を表す。）

【化２】



式（Ｂ）

（式中、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃは各々独立に、５もしくは６員環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃが形成する環のうち少なくとも１つは酸性基を有する。

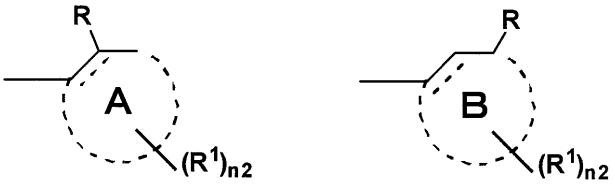
Q^1～Q^3は各々独立に、孤立電子対を有する窒素原子、アニオンを有する窒素原子またはアニオンを有する炭素原子を表す。

D^1～D^4は各々独立に、炭素原子または窒素原子を表す。）

【請求項７】

前記式（Ａ）において、前記Ｃｙが下記式（Ａ－１）または（Ａ－２）で表される請求項６に記載の光電変換素子。

【化３】



式（Ａ－１）　　式（Ａ－２）

（式中、ＲおよびＲ^{1}は前記式（Ａ）と同義である。環Ａおよび環Ｂは、５員環または６員環の環状の基を表す。ただし、ＲおよびＲ^{1}が結合して環を形成することはない。Ｒ^{1}が複数存在する時は、互いに結合して、縮環してもよい。ここで、上記基の結合手の原子からＲが結合する位置の間に記載されている破線は、この部分が単結合であっても二重結合であってもよいことを意味する。）

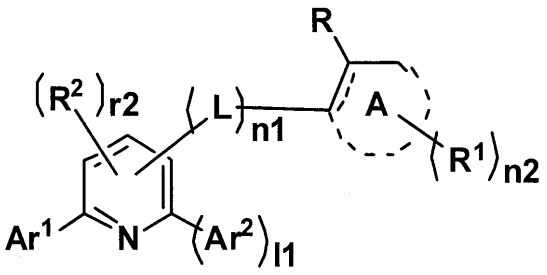
【請求項８】

前記式（Ａ）において、前記Ｃｙが前記式（Ａ－１）で表される請求項６または７に記載の光電変換素子。

【請求項９】

前記式（Ｉ）において、前記ＬＤが、下記式（Ａ－３）で表される請求項６～８のいずれか１項に記載の光電変換素子。

【化４】



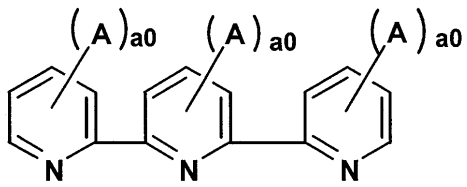
式（Ａ－３）

（式中、Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}、Ｒ、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｌ、ｌ１、ｎ１、ｎ２、ｒ２、環Ａは、前記式（Ａ）および（Ａ－１）と同義である。）

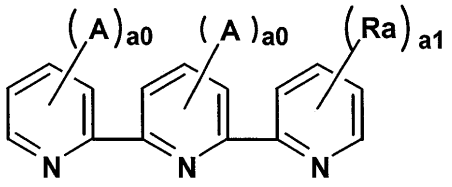
【請求項１０】

前記式（Ｂ）が、下記式（Ｂ１）～（Ｂ８）のいずれかで表される請求項６～９のいずれか１項に記載の光電変換素子。

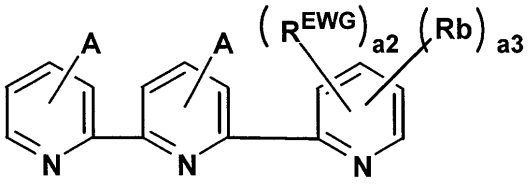
【化５】



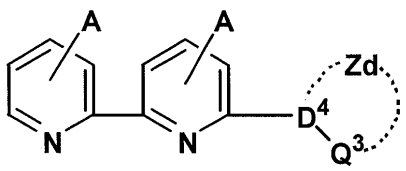
式（Ｂ１）



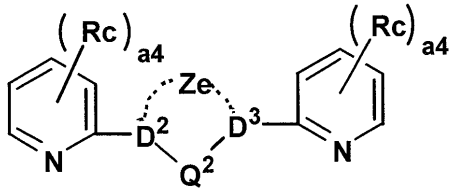
式（Ｂ２）



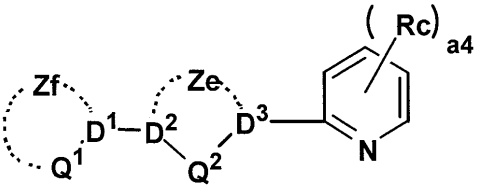
式（Ｂ３）



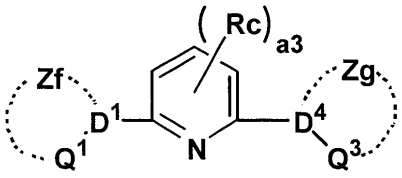
式（Ｂ４）



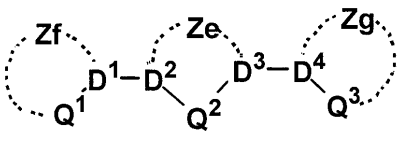
式（Ｂ５）



式（Ｂ６）



式（Ｂ７）



式（Ｂ８）

（式中、Ｑ^{1}～Ｑ^{3}およびＤ^{1}～Ｄ^{4}は、前記式（Ｂ）と同義である。

Ｚｄはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、ペリレン環、ピロール環、インドール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ベンゾピリミジン環、ピリダジン環、ベンゾピリダジン環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラゾール環、インダゾール環、ト

リアジン環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、フラン環、ベンゾ［ｂ］フラン環、チオフェン環、ベンゾ［ｂ］チオフェン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、４Ｈ－ピラン環、１，４－ジヒドロピリジン環、テトラデヒドロモルホリン環またはテトラデヒドロチオモルホリン環を形成するのに必要な原子群を表す。

Ｚｅ～Ｚｇは、ピリジン環以外の５もしくは６員環を形成するのに必要な原子群を表す。

Ａは酸性基を表す。

Ｒａはアリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基またはシクロアルコキシ基を表す。ただし、該アルキル基は第３級もしくは第４級炭素原子を有し、該アルコキシ基が第３級もしくは第４級炭素原子を有するか、または該アルコキシ基の酸素原子に直接結合する炭素原子が第２級もしくは第３級炭素原子である。

R^{EWG}は電子吸引性基を表す。

ＲｂおよびＲｃは置換基を表す。

ａ０は０～２の整数を表す。ただし式（Ｂ１）、式（Ｂ２）の各々において、ａ０の少なくとも１つは１または２である。

ａ１は１または２の整数を表す。

ａ２は１～４の整数を表し、ａ３は０～３の整数を表し、ａ４は０～４の整数を表す。ここで、ａ２とａ３の和は１～４の整数である。

ただし、式（Ｂ５）～（Ｂ８）においては、少なくとも１つの酸性基を有する。）

【請求項１１】

前記式（Ｉ）において前記ＬＤが、前記式（Ａ－３）であり、かつ前記ＬＡが、前記式（Ｂ１）である請求項１０に記載の光電変換素子。

【請求項１２】

前記式（Ｉ）において前記ＬＤが、前記式（Ａ－３）であり、かつ前記ＬＡが、前記式（Ｂ２）である請求項１０に記載の光電変換素子。

【請求項１３】

前記式（Ｉ）において前記ＬＤが、前記式（Ａ－３）であり、かつ前記ＬＡが、前記式（Ｂ３）または（Ｂ４）である請求項１０に記載の光電変換素子。

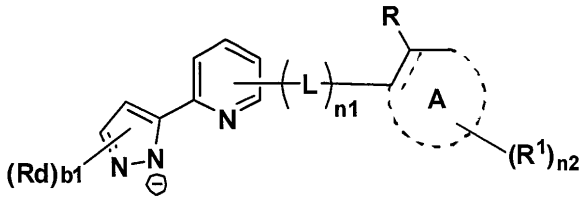
【請求項１４】

前記式（Ｉ）において前記ＬＤが、前記式（Ａ－３）であり、かつ前記ＬＡが、前記式（Ｂ５）～（Ｂ８）のいずれかである請求項１０に記載の光電変換素子。

【請求項１５】

前記ＬＤが下記式（Ａ－４）で表される配位子である請求項６～１４のいずれか１項に記載の光電変換素子。

【化６】

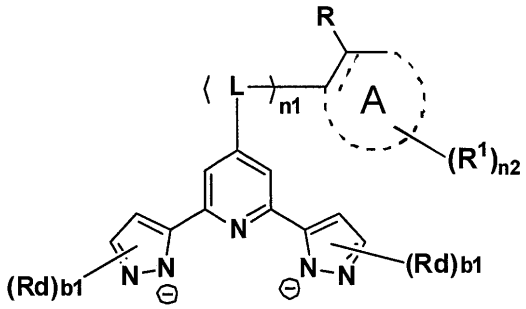


式(Ａ－４)

（式中、Ｒ、R^{1}、ｎ１およびｎ２は前記式（Ａ）と同義である。環Ａは前記式（Ａ）および（Ａ－１）と同義である。

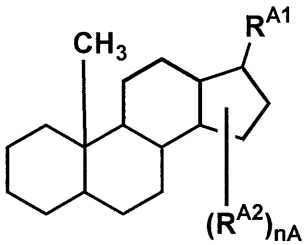
Ｒｄは、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボ

ニル基、シクロアルコキシカルボニル基または芳香族性基を表す。
ｂ１は０～２の整数を表す。ｂ１が２のとき、２個のＲｄ同士が互いに結合して環を形成してもよい。）
【請求項１６】
前記ＬＤが下記式（Ａ－５）で表される配位子である請求項６～１４のいずれか１項に記載の光電変換素子。
【化７】



式（Ａ－５）

（式中、Ｒ、Ｒ^{1}、ｎ１およびｎ２は前記式（Ａ）と同義である。環Ａは前記式（Ａ）および（Ａ－１）と同義である。
Ｒｄは、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基または芳香族性基を表す。
ｂ１は０～２の整数を表す。ｂ１が２のとき、２個のＲｄ同士が互いに結合して環を形成してもよい。）
【請求項１７】
前記環Ａまたは環Ｂが、チオフェン環またはベンゼン環である請求項７～１６のいずれか１項に記載の光電変換素子。
【請求項１８】
前記半導体微粒子に、さらに、酸性基を１つ以上有する共吸着剤が担持されている請求項１～１７のいずれか１項に記載の光電変換素子。
【請求項１９】
前記共吸着剤が下記式（ＣＡ）で表される請求項１８に記載の光電変換素子。
【化８】



式（ＣＡ）

（式中、Ｒ^{Ａ１}は酸性基を有する置換基を表す。Ｒ^{Ａ２}は置換基を表す。ｎＡは０以上の整数を表す。）
【請求項２０】
前記電解質中に含有するレドックス系化合物がコバルト錯体である請求項１～１９のいずれか１項に記載の光電変換素子。
【請求項２１】
請求項１～２０のいずれか１項に記載の光電変換素子を含有する色素増感太陽電池。
【請求項２２】
酸性基を少なくとも１つ有する３座の配位子を少なくとも１つ有し、金属原子Ｍに配位

する配位子の少なくとも１つがｓｐ２炭素原子を有し、該ｓｐ２炭素原子に、環状の基が結合しており、該ｓｐ２炭素原子と直結する該環状の基の原子から炭素原子でつながる環状の位置において、該ｓｐ２炭素原子と直結する該環状の基の原子に対してα位またはβ位の原子に、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基から選択される置換基Ｒが置換され、該置換基Ｒが結合したα位またはβ位の原子をＧ１とし、該原子Ｇ１に直接結合する上記置換基Ｒの原子をＧ２とした場合、上記原子Ｇ１を中心にした、上記金属原子Ｍ、上記原子Ｇ１および上記原子Ｇ２の成す角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）が１５０°以下である金属錯体色素。

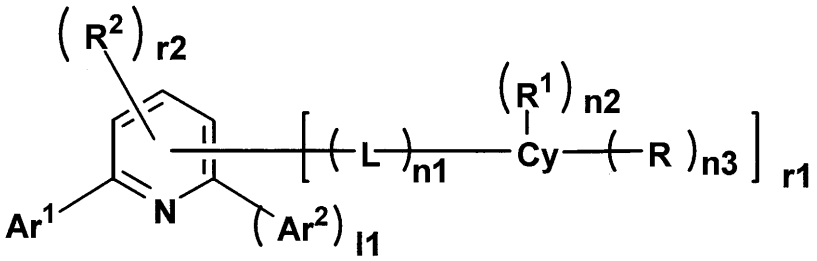
【請求項２３】

下記式（Ｉ）で表される金属錯体色素。

Ｍ（ＬＤ）ｍ１（ＬＡ）ｍ２（Ｘ）ｍ３・ＣＩ・・・式（Ｉ）

（式中、ＭはＲｕまたはＯｓを表し、ＬＤは下記式（Ａ）で表される２座または３座の配位子を表し、ＬＡは下記式（Ｂ）で表される３座の配位子を表し、Ｘは単座配位子を表し、ＣＩは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。ｍ１は１または２を表し、ｍ２は１を表し、ｍ３は０または１を表す。）

【化９】



式（Ａ）

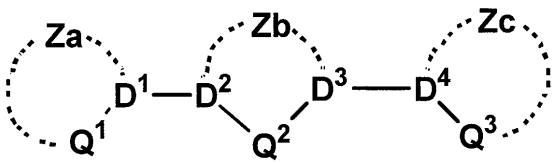
（式中、Ｃｙは環状の基を表し、Ｒは、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基を表し、Ｒ^{1}は、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基、シリルオキシ基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、Ｒ^{2}は置換基を表す。

Ａｒ^{1}およびＡｒ^{2}は各々独立にアニオンを有する炭素環芳香族基、孤立電子対を有する含窒素芳香族基、またはアニオンを有する含窒素芳香族基を表す。

Ｌは、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。

ｎ１は０～３の整数を表し、ｎ２は０～４の整数を表し、ｎ３は１または２を表し、ｒ１は１～３の整数を表し、ｒ２は０～２の整数を表し、ｌ１は０または１を表す。）

【化１０】

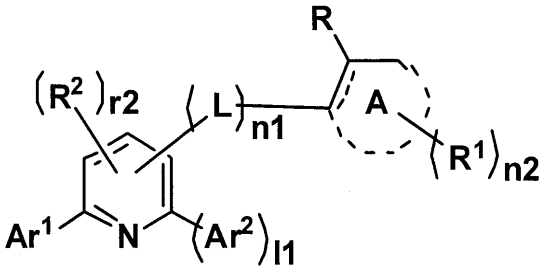


式（Ｂ）

（式中、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃは各々独立に、５もしくは６員環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃが形成する環のうち少なくとも１つは酸性基を有する。

Ｑ^{1}～Ｑ^{3}は各々独立に、孤立電子対を有する窒素原子、アニオンを有する窒素原子ま

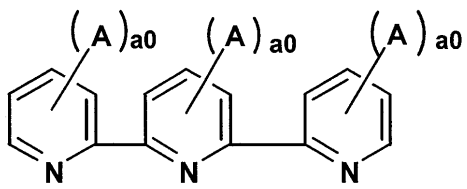
たはアニオンを有する炭素原子を表す。
Ｄ[1]～Ｄ[4]は各々独立に、炭素原子または窒素原子を表す。）
【請求項２４】
前記ＬＤが下記式（Ａ－３）であり、前記ＬＡが下記式（Ｂ１）～（Ｂ８）のいずれかである請求項２３に記載の金属錯体色素。
【化１１】



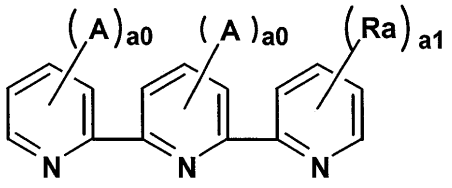
式（Ａ－３）

（式中、Ｒは、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基を表し、Ｒ[1]は、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基、シリルオキシ基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、Ｒ[2]は置換基を表す。
Ａｒ[1]およびＡｒ[2]は各々独立にアニオンを有する炭素環芳香族基、孤立電子対を有する含窒素芳香族基、またはアニオンを有する含窒素芳香族基を表す。
Ｌは、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。
ｌ１は０または１を表し、ｎ１は０～３の整数を表し、ｎ２は０～４の整数を表し、ｒ２は０～２の整数を表す。Ｒ[1]が複数存在する場合は、互いに結合して縮環してもよい。
環Ａは、５員環または６員環の環状の基を表す。ただし、ＲおよびＲ[1]が結合して環を形成することはない。ここで、上記基の結合手の原子からＲが結合する位置の間に記載されている破線は、この部分が単結合であっても二重結合であってもよいことを意味する。）

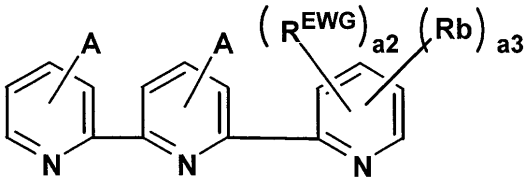
【化１２】



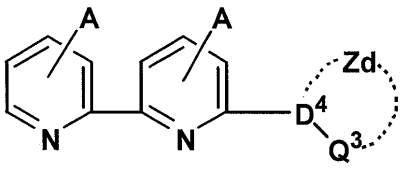
式（Ｂ１）



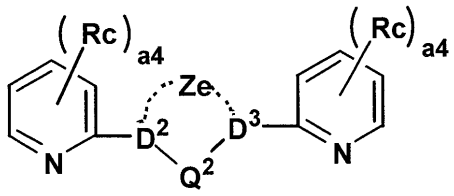
式（Ｂ２）



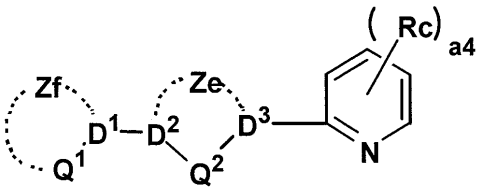
式（Ｂ３）



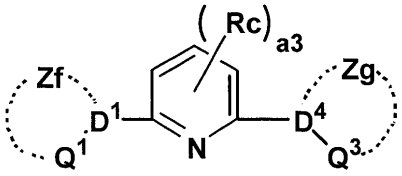
式（Ｂ４）



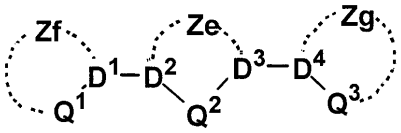
式（Ｂ５）



式（Ｂ６）



式（Ｂ７）



式（Ｂ８）

（式中、Ｑ^{1}～Ｑ^{3}およびＤ^{1}～Ｄ^{4}は、前記式（Ｂ）と同義である。

Ｚｄはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、ペリレン環、ピロール環、インドール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ベンゾピリミジン環、ピリダジン環、ベンゾピリダジン環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラゾール環、インダゾール環、トリアジン環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、フラン環、ベンゾ［ｂ］フラン環、チオフェン環、ベンゾ［ｂ］チオフェン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、４Ｈ－ピラン環、１，４－ジヒドロピリジン環、テトラデヒドロモルホリン環またはテトラデヒドロチオモルホリン環を形成するのに必要な原子群を表す。

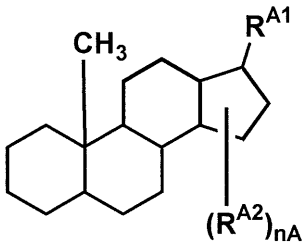
Ｚｅ～Ｚｇは、ピリジン環以外の５もしくは６員環を形成するのに必要な原子群を表す。

Ａは酸性基を表す。

Ｒａはアリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基またはシクロアルコキシ基を表す。ただし、該アルキル基は第３級もしくは第４級炭素原子を有し、該アルコキシ基が第３級もしくは第４級炭素原子を有するか、または該アルコキシ基の酸素原子に直接結合する炭素原子が第２級もしくは第３級炭素原子である。

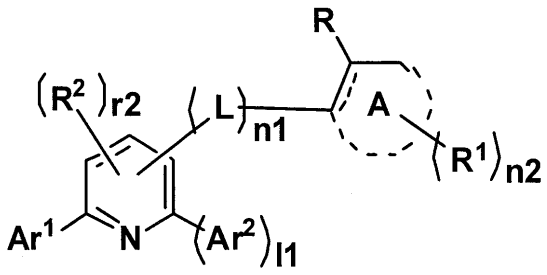
Ｒ^{ＥＷＧ}は電子吸引性基を表す。

ＲｂおよびＲｃは置換基を表す。
ａ０は０～２の整数を表す。ただし式（Ｂ１）、式（Ｂ２）の各々において、ａ０の少なくとも１つは１または２である。
ａ１は１または２の整数を表す。
ａ２は１～４の整数を表し、ａ３は０～３の整数を表し、ａ４は０～４の整数を表す。ここで、ａ２とａ３の和は１～４の整数である。
ただし、式（Ｂ５）～（Ｂ８）においては、少なくとも１つの酸性基を有する。）
【請求項２５】
請求項２２～２４のいずれか１項に記載の金属錯体色素を溶解してなる色素溶液。
【請求項２６】
有機溶媒中に、前記金属錯体色素を０．００１～０．１質量％含有させ、水を０．１質量％以下に抑えてなる請求項２５に記載の色素溶液。
【請求項２７】
前記色素溶液が、さらに共吸着剤を含有する請求項２５または２６に記載の色素溶液。
【請求項２８】
前記共吸着剤が、下記式（ＣＡ）で表される請求項２７に記載の色素溶液。
【化１３】



式（ＣＡ）

（式中、R^{A1}は酸性基を有する置換基を表す。R^{A2}は置換基を表す。ｎＡは０以上の整数を表す。）
【請求項２９】
下記式（Ａ－３）で表される化合物。
【化１４】



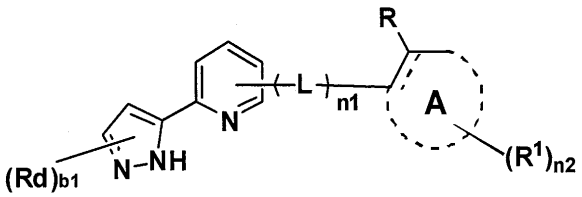
式（Ａ－３）

（式中、Ｒは、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基を表し、R^{1}は、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基、シリルオキシ基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、R^{2}は置換基を表す。
Ar^{1}およびAr^{2}は各々独立にアニオンを有する炭素環芳香族基、孤立電子対を有する含窒素芳香族基、またはアニオンを有する含窒素芳香族基を表す。
Ｌは、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。
ｌ１は０または１を表し、ｎ１は０～３の整数を表し、ｎ２は０～４の整数を表し、ｒ

２は０～２の整数を表す。
環Ａは、５員環または６員環の環状の基を表す。ただし、ＲおよびＲ[1]が結合して環を形成することはない。ここで、上記基の結合手の原子からＲが結合する位置の間に記載されている破線は、この部分が単結合であっても二重結合であってもよいことを意味する。）

【請求項３０】
前記式（Ａ－３）で表される化合物が、下記式（Ａ－４’）で表される化合物である請求項２９に記載の化合物。

【化１５】

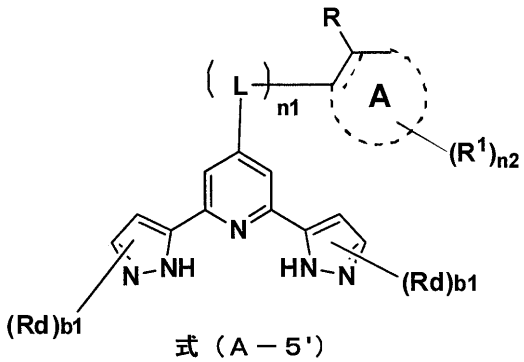


式（Ａ－４'）

（式中、Ｒ、Ｒ[1]、Ｒｄ、Ｌ、ｂ１、ｎ１、ｎ２および環Ａは前記式（Ａ－３）と同義である。）

【請求項３１】
前記式（Ａ－３）で表される化合物が、下記式（Ａ－５’）で表される化合物である請求項２９に記載の化合物。

【化１６】



式（Ａ－５'）

（式中、Ｒ、Ｒ[1]、Ｒｄ、Ｌ、ｂ１、ｎ１、ｎ２および環Ａは前記式（Ａ－３）と同義である。）

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、金属錯体色素、光電変換素子、色素増感太陽電池、色素溶液および化合物に関する。

【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。特に、非枯渇性の太陽エネルギーを利用した太陽電池は、燃料が不要であり、無尽蔵のクリーンエネルギーを利用するものとして、その本格的な実用化が大いに期待されている。その中でも、シリコン系太陽電池は古くから研究開発が進められてきた。各国の政策的な配慮もあって普及が進んでいる。しかし、シリコンは無機材料であり、スループットおよび分子修飾には自ずと限界がある。

【０００３】

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

【０００４】

現在までに、光電変換素子に使用される金属錯体色素としてＮ３、Ｎ７１９、Ｚ９０７、Ｊ２などが開発されている。しかしながら、従来の色素増感太陽電池は、一般に光電変換効率が低く、耐久性が悪い場合が多かった。

【０００５】

最近になって、４５０～５５０ｎｍの波長範囲の吸光係数、光電変換効率および安定性に優れるとして、ターピリジルと３－トリフルオロメチル－５－［４－（ｐ－置換フェニルエテニル）－２－ピリジル］ピラゾールを配位子として有するルテニウム金属錯体色素が開発された（非特許文献１参照）が、特に最近では、太陽電池は原子力発電に代わるエネルギー源としてその注目と期待が高まり、太陽電池としてのさらなる性能改良が求められていた。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【０００６】

【非特許文献１】Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｍｕｎｉｃａｔｉｏｎｓ，２００９，５８４４～５８４６頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

色素増感太陽電池に対する要求される性能レベルは年々高まる一方であり、上記非特許文献１に開示された金属錯体色素を含めた従来の技術では、必ずしも満足できるものではない。なかでも非特許文献１で開発されたルテニウム金属錯体色素は、耐久性は従来のものより向上しているが、以後に記載するように、色素の２分子会合や色素の２層以上の吸着を起しやすく、性能にバラツキが生じる傾向にあることを見出した。このため、このような性能のバラツキを改善し、光電変換効率や耐久性等の他の性能を落とすことなく、更なる性能の向上が必要であることがわかった。また、色素の２分子会合や多層吸着により、半導体微粒子への電子注入が阻害されることで短絡電流密度（Ｊｓｃ）が低下することからも、会合しにくい色素が求められる。

【０００８】

従って、本発明の課題は、性能のバラツキの低減と、光電変換効率（η）および耐久性の向上、とを両立させ、優れた性能を示す金属錯体色素、この金属錯体色素を使用することで優れた性能の光電変換素子ならびに色素増感太陽電池、金属錯体色素を含有する色素溶液および金属錯体色素の配位子として有用な化合物を提供することにある。

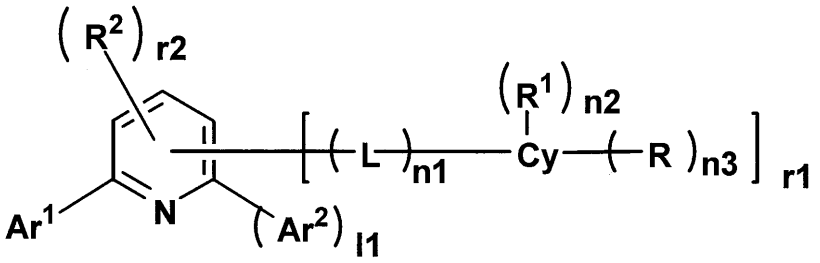
【課題を解決するための手段】

【０００９】

光電変換効率（η）を向上させるには、短絡電流密度（Ｊｓｃ）と開放電圧（Ｖｏｃ）を向上させることが必要であるが、従来のルテニウム金属錯体色素では、色素の半導体微粒子表面への被覆が不十分であるため、半導体微粒子に注入した電子が電解質中のレドックス系（例えば、I_3^-）に逆電子移動することにより、開放電圧（Ｖｏｃ）が損失する。そこで、本発明者らは、半導体微粒子表面の被覆されていない部分をできるだけ少なくするためには、色素が吸着した時に半導体微粒子表面と水平方向に伸びる置換基を持たせることが有効であると考えた。例えば、分子が傘のような構造を持つ色素が傘の柄の部分で半導体微粒子に吸着すれば、半導体微粒子表面全体を傘で覆うことができ、電解質中のレドックス系（例えば、I_3^-）の半導体微粒子表面への接近を最小限に抑え、この結果、逆電子移動を最小化できると考えられる。

【００１０】
この想定に基づいて検討を行ったところ、上記効果に加えて、本発明の金属錯体色素を用いることで性能のバラツキが減少した。この原因は、例えば、前記非特許文献１で開発されたルテニウム金属錯体色素とは異なり、特定の傘型の分子構造によって、色素分子間の会合や色素の２層以上の吸着が抑制され、色素が均一に吸着しやすくなったためと考えられる。
【００１１】
さらに色素に特定の構造を付与することで、吸着力、短絡電流密度（Ｊｓｃ）、溶液安定性または吸着速度においてそれぞれ優れた性能を有する。短絡電流密度（Ｊｓｃ）に関しては置換基を導入することで会合抑制が促進され、電子注入が効率的に起こったものと推測される。
【００１２】
すなわち、本発明の課題は、以下の手段によって達成された。
【００１３】
（１）導電性支持体上側に、色素が吸着された半導体微粒子の層を有する感光体層と、電解質を含む電荷移動体層と、対極とを有する光電変換素子であって、該色素が、酸性基を少なくとも１つ有する３座の配位子を少なくとも１つ有し、金属原子Ｍに配位する配位子の少なくとも１つがｓｐ２炭素原子を有し、該ｓｐ２炭素原子に、環状の基が結合しており、該ｓｐ２炭素原子と直結する該環状の基の原子から炭素原子でつながる環状の位置において、該ｓｐ２炭素原子と直結する該環状の基の原子に対してα位またはβ位の原子に、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基から選択される置換基Ｒが置換され、該置換基Ｒが結合したα位またはβ位の原子をＧ１とし、該原子Ｇ１に直接結合する上記置換基Ｒの原子をＧ２とした場合、上記原子Ｇ１を中心にした、上記金属原子Ｍ、上記原子Ｇ１および上記原子Ｇ２の成す角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）が１５０°以下である光電変換素子。
（２）前記ｓｐ２炭素原子が、環を構成する炭素原子または芳香環と共役したエチレン構造における炭素原子である（１）に記載の光電変換素子。
（３）前記原子Ｇ１と、前記置換基Ｒの連結を通じて最も遠い位置に存在する原子を結ぶ連結鎖の連結鎖数（結合数）のうちの最大の連結鎖数N_Rが、前記金属原子Ｍから前記原子Ｇ１とを結ぶ連結鎖の連結鎖数（結合数）のうちの最小の連結鎖数N_{M-G1}の１／２倍より多い（１）または（２）に記載の光電変換素子。
（４）前記最大の連結鎖数N_Rが、前記最小の連結鎖数N_{M-G1}の１倍より多い（３）に記載の光電変換素子。
（５）前記角θが鋭角であり、かつ前記置換基Ｒが前記環状の基のα位に結合する（１）～（４）のいずれか１項に記載の光電変換素子。
（６）前記金属錯体色素が、下記式（Ｉ）で表される（１）～（５）のいずれか１項に記載の光電変換素子。
【００１４】
Ｍ（ＬＤ）ｍ１（ＬＡ）ｍ２（Ｘ）ｍ３・ＣＩ・・・式（Ｉ）
【００１５】
（式中、ＭはＲｕまたはＯｓを表し、ＬＤは下記式（Ａ）で表される２座または３座の配位子を表し、ＬＡは下記式（Ｂ）で表される３座の配位子を表し、Ｘは単座配位子を表し、ＣＩは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。ｍ１は１または２を表し、ｍ２は１を表し、ｍ３は０または１を表す。）
【００１６】

【化１】



式（Ａ）

【００１７】

（式中、Ｃｙは環状の基を表し、Ｒは、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基を表し、R^1は、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基、シリルオキシ基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、R^2は置換基を表す。

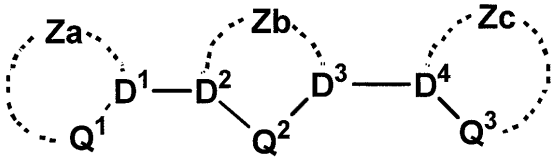
Ar^1およびAr^2は各々独立にアニオンを有する炭素環芳香族基、孤立電子対を有する含窒素芳香族基、またはアニオンを有する含窒素芳香族基を表す。

Ｌは、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。

ｎ１は０～３の整数を表し、ｎ２は０～４の整数を表し、ｎ３は１または２を表し、ｒ１は１～３の整数を表し、ｒ２は０～２の整数を表し、ｌ１は０または１を表す。）

【００１８】

【化２】



式（Ｂ）

【００１９】

（式中、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃは各々独立に、５もしくは６員環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃが形成する環のうち少なくとも１つは酸性基を有する。

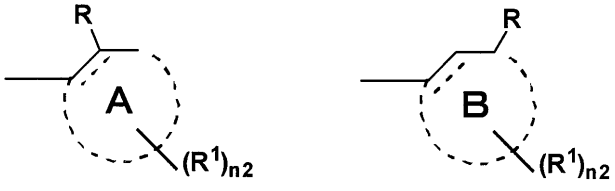
Q^1～Q^3は各々独立に、孤立電子対を有する窒素原子、アニオンを有する窒素原子またはアニオンを有する炭素原子を表す。

D^1～D^4は各々独立に、炭素原子または窒素原子を表す。）

（７）前記式（Ａ）において、前記Ｃｙが下記式（Ａ－１）または（Ａ－２）で表される（６）に記載の光電変換素子。

【００２０】

【化３】



式（Ａ－１）　　式（Ａ－２）

【００２１】

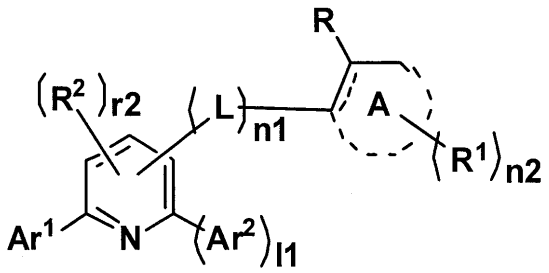
（式中、ＲおよびＲ[1]は前記式（Ａ）と同義である。環Ａおよび環Ｂは、５員環または６員環の環状の基を表す。ただし、ＲおよびＲ[1]が結合して環を形成することはない。Ｒ[1]が複数存在する時は、互いに結合して、縮環してもよい。ここで、上記基の結合手の原子からＲが結合する位置の間に記載されている破線は、この部分が単結合であっても二重結合であってもよいことを意味する。）

（８）前記式（Ａ）において、前記Ｃｙが前記式（Ａ－１）で表される（６）または（７）に記載の光電変換素子。

（９）前記式（Ｉ）において、前記ＬＤが、下記式（Ａ－３）で表される（６）～（８）のいずれか１項に記載の光電変換素子。

【００２２】

【化４】



式（Ａ－３）

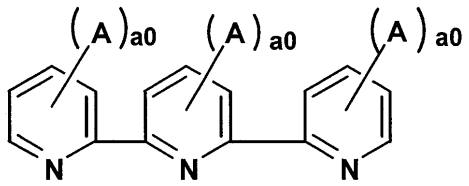
【００２３】

（式中、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、Ｒ、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｌ、ｌ１、ｎ１、ｎ２、ｒ２、環Ａは、前記式（Ａ）および（Ａ－１）と同義である。）

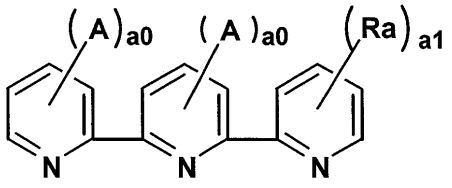
（１０）前記式（Ｂ）が、下記式（Ｂ１）～（Ｂ８）のいずれかで表される（６）～（９）のいずれか１項に記載の光電変換素子。

【００２４】

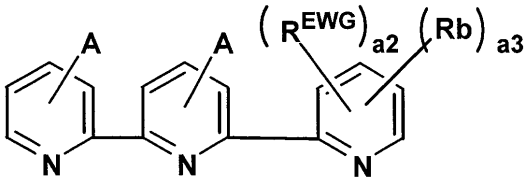
【化５】



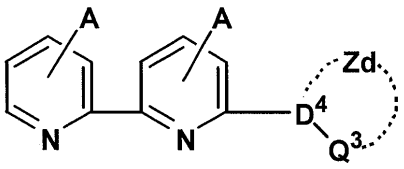
式（Ｂ１）



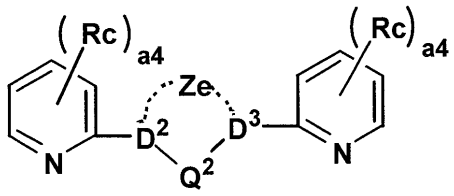
式（Ｂ２）



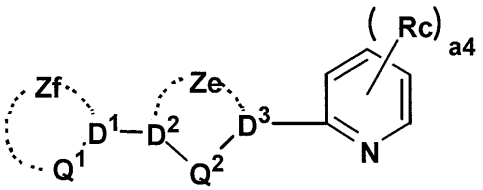
式（Ｂ３）



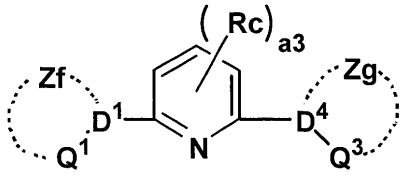
式（Ｂ４）



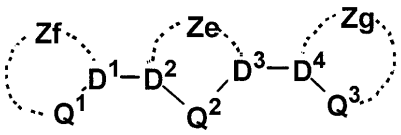
式（Ｂ５）



式（Ｂ６）



式（Ｂ７）



式（Ｂ８）

【００２５】

（式中、Ｑ^{1}～Ｑ^{3}およびＤ^{1}～Ｄ^{4}は、前記式（Ｂ）と同義である。

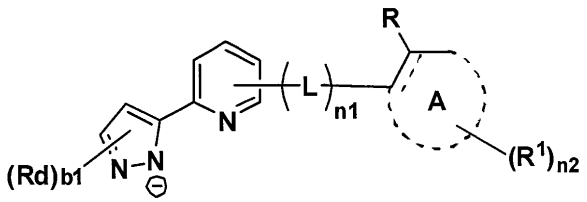
Ｚｄはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、ペリレン環、ピロール環、インドール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ベンゾピリミジン環、ピリダジン環、ベンゾピリダジン環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラゾール環、インダゾール環、トリアジン環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、フラン環、ベンゾ［ｂ］フラン環、チオフェン環、ベンゾ［ｂ］チオフェン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、４Ｈ－ピラン環、１，４－ジヒドロピリジン環、テトラデヒドロモルホリン環またはテトラデヒドロチオモルホリン環を形成するのに必要な原子群を表す。

Ｚｅ～Ｚｇは、ピリジン環以外の５もしくは６員環を形成するのに必要な原子群を表す。

Ａは酸性基を表す。

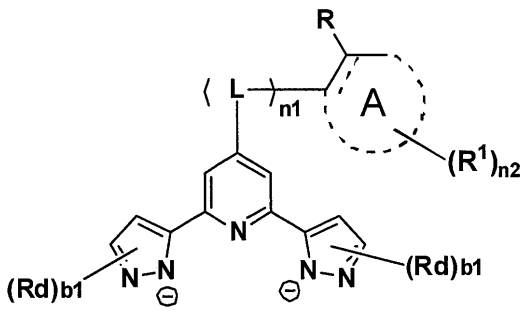
Ｒａはアリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基またはシクロアルコキシ基を表す。ただし、該アルキル基は第３級もしくは第４級炭素原子を有し、該アルコキシ基が第３級もしくは第４級炭素原子を有するか、または該アルコキシ基の酸素原子に直接結合する炭素原子が第２級もしくは第３級炭素原子である。

R^{EWG}は電子吸引性基を表す。
ＲｂおよびＲｃは置換基を表す。
ａ０は０～２の整数を表す。ただし式（Ｂ１）、式（Ｂ２）の各々において、ａ０の少なくとも１つは１または２である。
ａ１は１または２の整数を表す。
ａ２は１～４の整数を表し、ａ３は０～３の整数を表し、ａ４は０～４の整数を表す。ここで、ａ２とａ３の和は１～４の整数である。
ただし、式（Ｂ５）～（Ｂ８）においては、少なくとも１つの酸性基を有する。）
（１１）前記式（Ｉ）において前記ＬＤが、前記式（Ａ－３）であり、かつ前記ＬＡが、前記式（Ｂ１）である（１０）に記載の光電変換素子。
（１２）前記式（Ｉ）において前記ＬＤが、前記式（Ａ－３）であり、かつ前記ＬＡが、前記式（Ｂ２）である（１０）に記載の光電変換素子。
（１３）前記式（Ｉ）において前記ＬＤが、前記式（Ａ－３）であり、かつ前記ＬＡが、前記式（Ｂ３）または（Ｂ４）である（１０）に記載の光電変換素子。
（１４）前記式（Ｉ）において前記ＬＤが、前記式（Ａ－３）であり、かつ前記ＬＡが、前記式（Ｂ５）～（Ｂ８）のいずれかである（１０）に記載の光電変換素子。
（１５）前記ＬＤが下記式（Ａ－４）で表される配位子である（６）～（１４）のいずれか１項に記載の光電変換素子。
【００２６】
【化６】



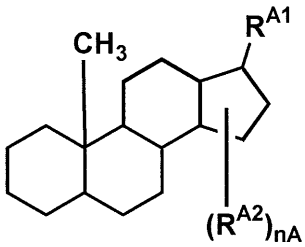
式(Ａ－４)

【００２７】
（式中、Ｒ、R^1、ｎ１およびｎ２は前記式（Ａ）と同義である。環Ａは前記式（Ａ）および（Ａ－１）と同義である。
Ｒｄは、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基または芳香族性基を表す。
ｂ１は０～２の整数を表す。ｂ１が２のとき、２個のＲｄ同士が互いに結合して環を形成してもよい。）
（１６）前記ＬＤが下記式（Ａ－５）で表される配位子である（６）～（１４）のいずれか１項に記載の光電変換素子。
【００２８】
【化７】



式（Ａ－５）

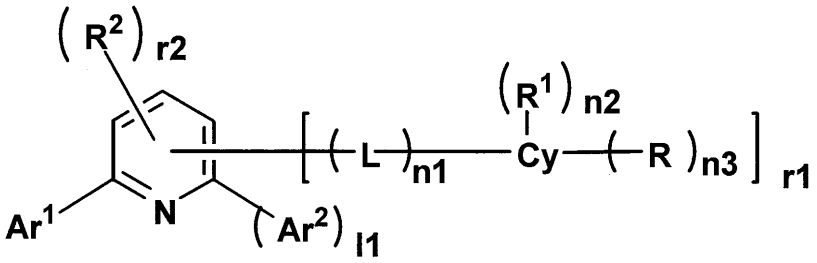
【００２９】
（式中、Ｒ、Ｒ^{1}、ｎ１およびｎ２は前記式（Ａ）と同義である。環Ａは前記式（Ａ）および（Ａ－１）と同義である。
Ｒｄは、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基または芳香族性基を表す。
ｂ１は０～２の整数を表す。ｂ１が２のとき、２個のＲｄ同士が互いに結合して環を形成してもよい。）
（１７）前記環Ａまたは環Ｂが、チオフェン環またはベンゼン環である（７）～（１６）のいずれか１項に記載の光電変換素子。
（１８）前記半導体微粒子に、さらに、酸性基を１つ以上有する共吸着剤が担持されている（１）～（１７）のいずれか１項に記載の光電変換素子。
（１９）前記共吸着剤が下記式（ＣＡ）で表される（１８）に記載の光電変換素子。
【００３０】
【化８】



式（ＣＡ）

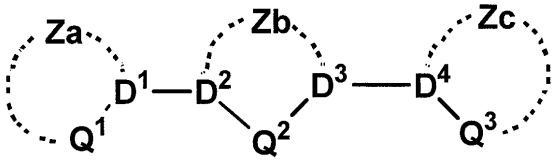
【００３１】
（式中、Ｒ$^{Ａ\ 1}$は酸性基を有する置換基を表す。Ｒ$^{Ａ\ 2}$は置換基を表す。ｎＡは０以上の整数を表す。）
（２０）前記電解質中に含有するレドックス系化合物がコバルト錯体である（１）～（１９）のいずれか１項に記載の光電変換素子。
（２１）前記（１）～（２０）のいずれか１項に記載の光電変換素子を含有する色素増感太陽電池。
（２２）酸性基を少なくとも１つ有する３座の配位子を少なくとも１つ有し、金属原子Ｍに配位する配位子の少なくとも１つがｓｐ２炭素原子を有し、該ｓｐ２炭素原子に、環状の基が結合しており、該ｓｐ２炭素原子と直結する該環状の基の原子から炭素原子でつながる環状の位置において、該ｓｐ２炭素原子と直結する該環状の基の原子に対してα位またはβ位の原子に、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基から選択される置換基Ｒが置換され、該置換基Ｒが結合したα位またはβ位の原子をＧ１とし、該原子Ｇ１に直接結合する上記置換基Ｒの原子をＧ２とした場合、上記原子Ｇ１を中心にした、上記金属原子Ｍ、上記原子Ｇ１および上記原子Ｇ２の成す角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）が１５０°以下である金属錯体色素。
（２３）下記式（Ｉ）で表される金属錯体色素。
【００３２】
Ｍ（ＬＤ）ｍ１（ＬＡ）ｍ２（Ｘ）ｍ３・ＣＩ・・・式（Ｉ）
【００３３】
（式中、ＭはＲｕまたはＯｓを表し、ＬＤは下記式（Ａ）で表される２座または３座の配位子を表し、ＬＡは下記式（Ｂ）で表される３座の配位子を表し、Ｘは単座配位子を表し、ＣＩは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。ｍ１は１または２を表し、ｍ２は１を表し、ｍ３は０または１を表す。）

【００３４】
【化９】



式（Ａ）

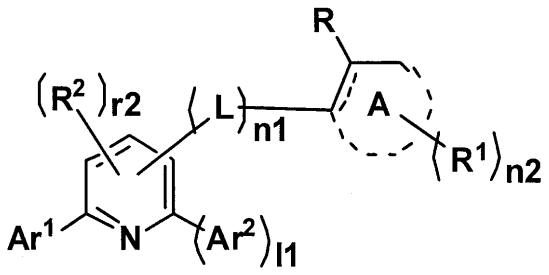
【００３５】
（式中、Ｃｙは環状の基を表し、Ｒは、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基を表し、Ｒ^{1}は、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基、シリルオキシ基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、Ｒ^{2}は置換基を表す。
Ａｒ^{1}およびＡｒ^{2}は各々独立にアニオンを有する炭素環芳香族基、孤立電子対を有する含窒素芳香族基、またはアニオンを有する含窒素芳香族基を表す。
Ｌは、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。
ｎ１は０～３の整数を表し、ｎ２は０～４の整数を表し、ｎ３は１または２を表し、ｒ１は１～３の整数を表し、ｒ２は０～２の整数を表し、ｌ１は０または１を表す。）
【００３６】
【化１０】



式（Ｂ）

【００３７】
（式中、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃは各々独立に、５もしくは６員環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃが形成する環のうち少なくとも１つは酸性基を有する。
Ｑ^{1}～Ｑ^{3}は各々独立に、孤立電子対を有する窒素原子、アニオンを有する窒素原子またはアニオンを有する炭素原子を表す。
Ｄ^{1}～Ｄ^{4}は各々独立に、炭素原子または窒素原子を表す。）
（２４）前記ＬＤが下記式（Ａ－３）であり、前記ＬＡが下記式（Ｂ１）～（Ｂ８）のいずれかである（２３）に記載の金属錯体色素。
【００３８】

【化１１】



式（Ａ－３）

【００３９】

（式中、Ｒは、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基を表し、Ｒ^{1}は、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基、シリルオキシ基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、Ｒ^{2}は置換基を表す。

Ａｒ^{1}およびＡｒ^{2}は各々独立にアニオンを有する炭素環芳香族基、孤立電子対を有する含窒素芳香族基、またはアニオンを有する含窒素芳香族基を表す。

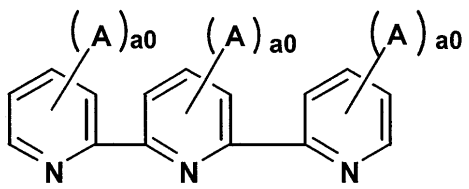
Ｌは、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。

ｌ１は０または１を表し、ｎ１は０～３の整数を表し、ｎ２は０～４の整数を表し、ｒ２は０～２の整数を表す。Ｒ^{1}が複数存在する場合は、互いに結合して縮環してもよい。

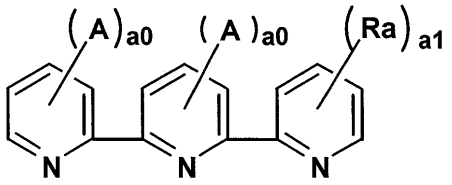
環Ａは、５員環または６員環の環状の基を表す。ただし、ＲおよびＲ^{1}が結合して環を形成することはない。ここで、上記基の結合手の原子からＲが結合する位置の間に記載されている破線は、この部分が単結合であっても二重結合であってもよいことを意味する。）

【００４０】

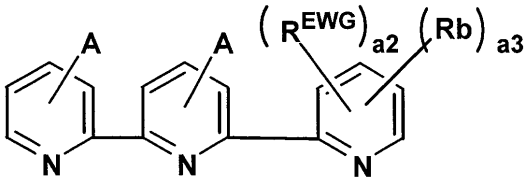
【化１２】



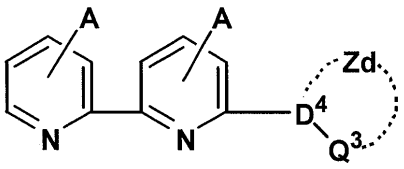
式（Ｂ１）



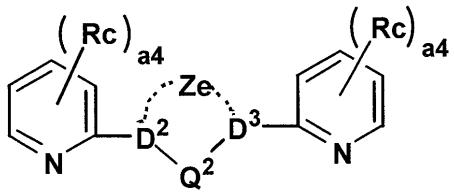
式（Ｂ２）



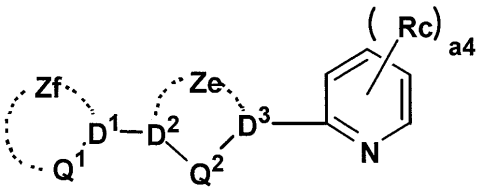
式（Ｂ３）



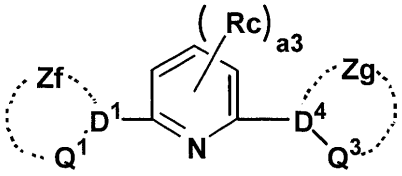
式（Ｂ４）



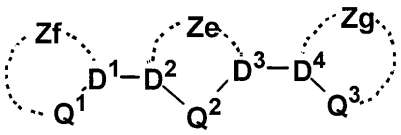
式（Ｂ５）



式（Ｂ６）



式（Ｂ７）



式（Ｂ８）

【００４１】

（式中、Ｑ^{1}～Ｑ^{3}およびＤ^{1}～Ｄ^{4}は、前記式（Ｂ）と同義である。

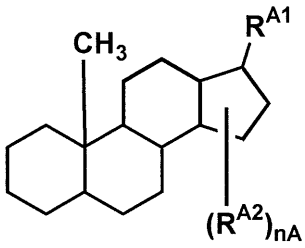
Ｚｄはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、ペリレン環、ピロール環、インドール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ベンゾピリミジン環、ピリダジン環、ベンゾピリダジン環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラゾール環、インダゾール環、トリアジン環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、フラン環、ベンゾ［ｂ］フラン環、チオフェン環、ベンゾ［ｂ］チオフェン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、４Ｈ－ピラン環、１，４－ジヒドロピリジン環、テトラデヒドロモルホリン環またはテトラデヒドロチオモルホリン環を形成するのに必要な原子群を表す。

Ｚｅ～Ｚｇは、ピリジン環以外の５もしくは６員環を形成するのに必要な原子群を表す。

Ａは酸性基を表す。

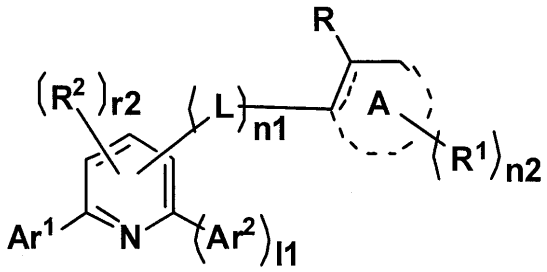
Ｒａはアリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基またはシクロアルコキシ基を表す。ただし、該アルキル基は第３級もしくは第４級炭素原子を有し、該アルコキシ基が第３級もしくは第４級炭素原子を有するか、または該アルコキシ基の酸素原子に直接結合する炭素原子が第２級もしくは第３級炭素原子である。

R^{EWG}は電子吸引性基を表す。
ＲｂおよびＲｃは置換基を表す。
ａ０は０～２の整数を表す。ただし式（Ｂ１）、式（Ｂ２）の各々において、ａ０の少なくとも１つは１または２である。
ａ１は１または２の整数を表す。
ａ２は１～４の整数を表し、ａ３は０～３の整数を表し、ａ４は０～４の整数を表す。ここで、ａ２とａ３の和は１～４の整数である。
ただし、式（Ｂ５）～（Ｂ８）においては、少なくとも１つの酸性基を有する。）
（２５）前記（２２）～（２４）のいずれか１項に記載の金属錯体色素を溶解してなる色素溶液。
（２６）有機溶媒中に、前記金属錯体色素を０．００１～０．１質量％含有させ、水を０．１質量％以下に抑えてなる請求項２５に記載の色素溶液。
（２７）前記色素溶液が、さらに共吸着剤を含有する（２５）または（２６）に記載の色素溶液。
（２８）前記共吸着剤が、下記式（ＣＡ）で表される（２７）に記載の色素溶液。
【００４２】
【化１３】



式（ＣＡ）

【００４３】
（式中、R^{A1}は酸性基を有する置換基を表す。R^{A2}は置換基を表す。ｎＡは０以上の整数を表す。）
（２９）下記式（Ａ－３）で表される化合物。
【００４４】
【化１４】



式（Ａ－３）

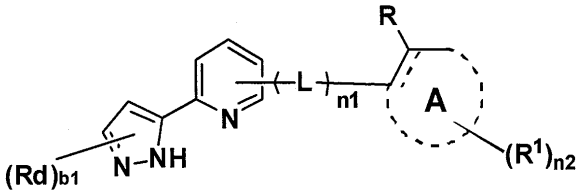
【００４５】
（式中、Ｒは、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基を表し、R^{1}は、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基、シリルオキシ基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、R^{2}は置換基を表す。
Ar^{1}およびAr^{2}は各々独立にアニオンを有する炭素環芳香族基、孤立電子対を有する含窒素芳香族基、またはアニオンを有する含窒素芳香族基を表す。

Ｌは、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。
ｌ１は０または１を表し、ｎ１は０～３の整数を表し、ｎ２は０～４の整数を表し、ｒ２は０～２の整数を表す。
環Ａは、５員環または６員環の環状の基を表す。ただし、ＲおよびＲ^{1}が結合して環を形成することはない。ここで、上記基の結合手の原子からＲが結合する位置の間に記載されている破線は、この部分が単結合であっても二重結合であってもよいことを意味する。）

（３０）前記式（Ａ－３）で表される化合物が、下記式（Ａ－４’）で表される化合物である（２９）に記載の化合物。

【００４６】

【化１５】



式（Ａ－４'）

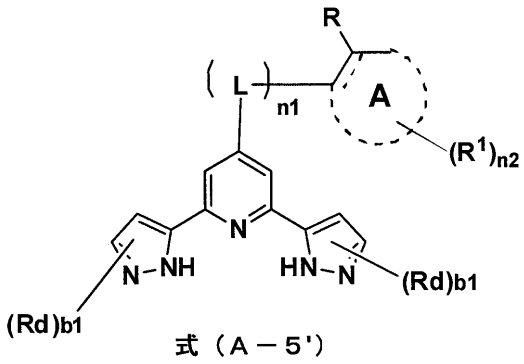
【００４７】

（式中、Ｒ、Ｒ^{1}、Ｒｄ、Ｌ、ｂ１、ｎ１、ｎ２および環Ａは前記式（Ａ－３）と同義である。）

（３１）前記式（Ａ－３）で表される化合物が、下記式（Ａ－５’）で表される化合物である（２９）に記載の化合物。

【００４８】

【化１６】



式（Ａ－５'）

【００４９】

（式中、Ｒ、Ｒ^{1}、Ｒｄ、Ｌ、ｂ１、ｎ１、ｎ２および環Ａは前記式（Ａ－３）と同義である。）

【００５０】

本明細書において、特に断りがない限り、炭素－炭素二重結合については、分子内にＥ型及びＺ型が存在する場合、そのいずれであっても、またこれらの混合物であってもよい。特定の符号で表示された置換基や連結基、配位子等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定するときには、特段の断りがない限り、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なっていてもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、複数の置換基等が近接するとき（特に、隣接するとき）には特段の断りがない限り、それらが互いに連結して環を形成してもよい。また、環、例えば脂環、芳香環、ヘテロ環、はさらに縮環して縮合環を形成していてもよい。

【００５１】

本発明においては、各置換基は、特に断らない限り、さらに置換基で置換されていても

よい。

【発明の効果】

【００５２】

本発明により、性能のバラツキの低減と、光電変換効率および耐久性の向上を両立させることで、優れた性能の金属錯体色素、この金属錯体色素を使用することで優れた性能の光電変換素子ならびに色素増感太陽電池、金属錯体色素を含有する色素溶液および金属錯体色素の配位子として有用な化合物が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【００５３】

【図１】本発明の光電変換素子の一実施態様について、層中の円部分の拡大図も含めて模式的に示した断面図である。

【図２】実施例１、４で作成した色素増感型太陽電池を模式的に示す断面図である。

【図３】実施例２で作成した色素増感型太陽電池を模式的に示す断面図である。

【図４】電解液にコバルト錯体を使用した実施例３で作成した色素増感型太陽電池について、図１に示す光電変換素子の変形例をその拡大部分（円）において模式的に示した断面図である。

【図５】金属錯体色素が半導体微粒子表面に酸性基を介して吸着した状態の模式図である。

【図６】環状の基に結合する置換基の各種配向を示した模式図である。

【図７】環状の基のα位もしくはβ位における角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【００５４】

本発明は、以下に示す、酸性基を少なくとも１つ有する３座の配位子を少なくとも１つ有する金属錯体色素であり、これを有する光電変換素子および色素増感太陽電池、該金属錯体色素を含有する色素溶液および金属錯体色素の配位子として有用な化合物であり、最初に金属錯体色素を詳細に説明する。

【００５５】

＜＜金属錯体色素＞＞

本発明の金属錯体色素は、酸性基を少なくとも１つ有する３座の配位子を少なくとも１つ有し、金属原子Ｍに配位する配位子の少なくとも１つがｓｐ２炭素原子を有し、該ｓｐ２炭素原子に、環状の基が結合しており、該ｓｐ２炭素原子と直結する該環状の基の原子から炭素原子でつながる環状の位置において、該ｓｐ２炭素原子と直結する該環状の基の原子に対してα位またはβ位の原子に、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基から選択される置換基Ｒが置換され、該置換基Ｒが結合したα位またはβ位の原子をＧ１とし、該原子Ｇ１に直接結合する上記置換基Ｒの原子をＧ２とした場合、上記原子Ｇ１を中心にした、上記金属原子Ｍ、上記原子Ｇ１および上記原子Ｇ２の成す角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）が１５０°以下である金属錯体色素である。ただし、∠ＭＧ１Ｇ２の値は１８０°以下の方の角度を採用する。

【００５６】

ここで、本発明の金属錯体色素は、分子形状が傘型である金属錯体色素が好ましい。傘型の金属錯体色素とは、配位子の基本骨格（配位するのに必要最低限の骨格）またはこれに共役系（共役鎖）上のｓｐ２炭素原子に、環状の基を有し、該ｓｐ２炭素原子と直結する環状の基の原子に対してα位またはβ位の原子に置換基を有して、該置換基が中心金属原子から遠ざかる方向でなく、中心金属原子を覆うように配向したものであり、例えば、該置換基側から太陽光を照射した場合、閉じた日傘ではなく、全開もしくは部分的もしくは片側が開いた日傘のように、中心金属原子に当たる光を遮るように配向しているもので

ある。

【００５７】

このことを模式的に示すと、例えば、オクタヘドラル構造の金属錯体色素で、酸性基を有する３座配位子のターピリジン、２座の配位子である５－（２－ピリジル）ピラゾール骨格の配位子および単座配位子（Ｘ）がＲｕ金属に配位した場合、図５に示すような構造となる。

ここで、５－（２－ピリジル）ピラゾール骨格の配位子は、置換基Ｒを有する環状の基（６１ａ）を有している。

【００５８】

ここで、この環状の基６１ａ上に置換基Ｒを有する上記金属錯体色素６１は、酸性基Ａを介して半導体微粒子平面６２に吸着している。

【００５９】

本発明においては、金属錯体色素の好ましいものは、例えば、図６で模式的に示した１－１～１－５のような構造であり、２－１のような構造のものは、閉じた日傘で、日傘の先端から太陽光が当たっても中心金属原子への日陰は実質できない。

【００６０】

このように金属錯体色素分子が置換基（上記では置換基Ｒ）により、置換基が真上に伸びるのでなく、角度をつけて伸びることで、効率良く半導体微粒子へのレドックス系（例えばI_3^-）の接近を抑制し、このレドックス系からの逆電子移動が防止できる。

【００６１】

－　角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）　－

金属原子Ｍ、上記原子Ｇ１および上記原子Ｇ２の成す角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）は、具体的には図７に示す通りである。上記原子Ｇ２が、環状の基のα位に結合したものが図７の左側で、β位に結合したものが右側である。図７ではｓｐ２炭素原子をC^{sp^2}として示した。

【００６２】

なお、環状の基のα位、β位とは、ｓｐ２炭素原子と結合する環状の基の炭素原子に隣接して結合する原子の位置を示すものであり、該ｓｐ２炭素原子と結合する環状の基の炭素原子の隣がα位、その次がβ位、さらにその次がγ位である。

【００６３】

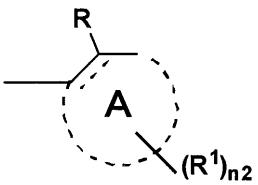
ここで、本発明においては、このｓｐ２炭素原子と直結する環状の基の原子から炭素原子でつながる環状の位置におけるα位、β位であり、ｓｐ２炭素原子と直結する環状の基の原子と置換基を有する原子の間の結合は、炭素原子または炭素原子と炭素原子の結合である。

【００６４】

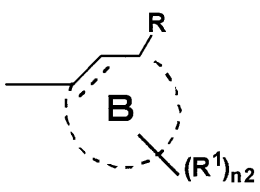
具体的には、下記式（Ａ－１）が環状の基のα位に、下記式（Ａ－２）が環状の基のβ位に置換基Ｒを有するものであり、環状の基の前記のｓｐ２炭素原子と結合する結合手の位置から、置換基Ｒが置換する原子の間の連結部分は炭素原子である。

【００６５】

【化１７】



式（Ａ－１）



式（Ａ－２）

【００６６】

式中、Ｒは、本発明で着目する特定の置換基Ｒである。

【００６７】

なお、式（Ａ－１）、（Ａ－２）の詳細は、式（Ａ）において説明する。

【００６８】

金属原子Ｍ、上記原子Ｇ１および上記原子Ｇ２の成す角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）は、各種の方法で求めることができるが、密度汎関数理論計算（ＤＦＴ計算）における構造の最適化で得られた分子構造から求めるのが容易である。

【００６９】

本発明においては、密度汎関数理論計算で、基底関数にｌａｎｌ２ｄｚを用いて計算する。これにより、最安定構造を求め、この得られた最安定構造から角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）を得ることができる。本発明においては、Ｇａｕｓｓｉａｎ０９（Ｇａｕｓｓｉａｎ社製）を使用した。

【００７０】

本発明において角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）は１５０°以下であり、ベクトルにおける角でないため、最大角は１８０°である。

【００７１】

本発明において、角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）は、好ましくは１２０°以下、さらに好ましくは鋭角（９０°以下）である。

【００７２】

また、本発明においては、上記角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）を小さい値にできることもあり、置換基Ｒが環状の基のα位に結合しているものが好ましい。

【００７３】

－　置換基Ｒの長さとの関係　－

本発明において、さらに好ましい分子構造は、本発明における置換基Ｒの長さが、金属原子Ｍから置換基Ｒが置換する環状の基の原子（Ｇ１）までの長さの１／２倍より長い場合が好ましく、さらに好ましくは１倍より長い場合である。置換基Ｒの長さがこのように長いことで、半導体微粒子へのレドックス系（例えば$Ｉ_{3}^{－}$）の接近抑制がより効率的になる。

【００７４】

ここで、これらの長さの関係は、これらの原子を連結する連結鎖数で表すことができる。

【００７５】

すなわち、本発明においては、上記原子Ｇ１と、上記置換基Ｒの連結を通じて最も遠い位置に存在する原子とを結ぶ連結鎖の連結鎖数（結合数）のうちの最大の連結鎖数（$Ｎ_{Ｒ}$）が、上記金属原子Ｍから上記原子Ｇ１とを結ぶ連結鎖の連結鎖数（結合数）のうちの最小の連結鎖数（$Ｎ_{Ｍ－Ｇ１}$）の１／２倍より多い場合が好ましく、さらに好ましくは０．８倍より多い場合であり、特に好ましくは１倍より多い場合である。ただし、環構造においては、右周りか左回りかで連結鎖数が異なるが、連結鎖数は短い方を採用する。また、置換基Ｒは環状の基と縮環しない。この原因は、置換基Ｒが縮環すると色素を覆う効果が激減するためである。

【００７６】

－　置換基Ｒ　－

本発明は環状の基に特定の置換基Ｒを有する。

【００７７】

置換基Ｒは直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基である。

【００７８】

直鎖もしくは分岐のアルキル基は、置換基を有してもよく、炭素数は１～３０が好ましく、４～３０がより好ましく、５～２６がさらに好ましく、６～２０が特に好ましい。

【００７９】

例えば、メチル、エチル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－オクチル、２－エチルヘキシル、ｎ－デシル、イソデシル、ｓ－デシル、ｎ－ドデシル、ｎ－ヘキサデシル、イソヘキサデシル、ｎ－エイコシル、ｎ－ヘキサコシル、イソオクタコシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチルが挙げられる。

【００８０】

シクロアルキル基は、置換基を有してもよく、炭素数は３～３０が好ましく、５～３０がより好ましく、６～２６がさらに好ましく、６～２０が特に好ましい。

【００８１】

例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルが挙げられる。該基の環のシクロアルカンは、脂環、芳香環、ヘテロ環で縮環されていてもよい。

【００８２】

アルコキシ基は、置換基を有してもよく、炭素数は１～３０が好ましく、４～３０がより好ましく、５～２６がさらに好ましく、６～２０が特に好ましい。

【００８３】

例えば、メトキシ、エトキシ、ｎ－ブトキシ、ｎ－ペントキシ、ｎ－ヘキシルオキシ、ｎ－オクチルオキシ、２－エチルヘキシルオキシ、ｎ－デシルオキシ、イソデシルオキシ、ｓ－デシルオキシ、ｎ－ドデシルオキシ、ｎ－ヘキサデシルオキシ、イソヘキサデシルオキシ、ｎ－エイコシルオキシ、ｎ－ヘキサコシルオキシ、イソオクタコシルオキシが挙げられる。

【００８４】

シクロアルコキシ基は、置換基を有してもよく、炭素数は３～３０が好ましく、５～３０がより好ましく、６～２６がさらに好ましく、６～２０が特に好ましい。

【００８５】

例えば、シクロプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ、シクロヘプチルオキシ、シクロオクチルオキシが挙げられる。該基の環のシクロアルカンは、脂環、芳香環、ヘテロ環で縮環されていてもよい。

【００８６】

アリールオキシ基はアリール環が芳香環であるヘテロ芳香環をも含むもの、すなわち、炭素環系芳香環とヘテロ芳香環を含む。従って、アリールオキシ基は、炭素環系アリールオキシ基およびヘテロアリールオキシ基であり、置換基を有してもよく、炭素数は５～３０が好ましく、５～２５がより好ましく、５～２０がさらに好ましく、５～１６が特に好ましい。　例えば、フェノキシ、ナフトキシ、イミダゾイルオキシ、ベンズイミダゾイルオキシ、ピリジン－４－イルオキシ、ピリミジニルオキシ、キナゾリニルオキシ、プリニルオキシ、チオフェン－３－イルオキシ等が挙げられる。

【００８７】

ここで、ヘテロアリールオキシ基のヘテロ環としては、チオフェン環が好ましい。

【００８８】

アルキルチオ基は、置換基を有してもよく、炭素数は１～３０が好ましく、４～３０がより好ましく、５～２６がさらに好ましく、６～２０が特に好ましい。

【００８９】

例えば、メチルチオ、エチルチオ、ｎ－ブチルチオ、ｎ－ペンチルチオ、ｎ－ヘキシルチオ、ｎ－オクチルチオ、２－エチルヘキシルチオ、ｎ－デシルチオ、イソデシルチオ、ｓ－デシルチオ、ｎ－ドデシルチオ、ｎ－ヘキサデシルチオ、イソヘキサデシルチオ、ｎ－エイコシルチオ、ｎ－ヘキサコシルチオ、イソオクタコシルチオが挙げられる。

【００９０】

シクロアルキルチオ基は、置換基を有してもよく、炭素数は３～３０が好ましく、５～３０がより好ましく、６～２６がさらに好ましく、６～２０が特に好ましい。

【００９１】

例えば、シクロプロピルチオ、シクロペンチルチオ、シクロヘキシルチオ、シクロヘプ

チルチオ、シクロオクチルチオが挙げられる。該基の環のシクロアルカンは、脂環、芳香環、ヘテロ環で縮環されていてもよい。

【００９２】

アリールチオ基はアリール環が芳香環であるヘテロ芳香環をも含むもの、すなわち、炭素環系芳香環とヘテロ芳香環を含む。従って、アリールチオ基は、炭素環系アリールチオ基およびヘテロアリールチオ基であり、置換基を有してもよく、炭素数は５～３０が好ましく、５～２５がより好ましく、５～２０がさらに好ましく、５～１６が特に好ましい。

【００９３】

例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ、イミダゾイルチオ、ベンズイミダゾイルチオ、ピリジン－４－イルチオ、ピリミジニルチオ、キナゾリニルチオ、プリニルチオ、チオフェン－３－イルチオ等が挙げられる。

【００９４】

ここで、ヘテロアリールチオ基のヘテロ環としては、チオフェン環が好ましい。

【００９５】

アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基において、アルキルアミノ基は、置換基を有してもよく、炭素数１～３０が好ましく、２～３０がより好ましく、例えば、エチルアミノ、ジエチルアミノ、２－エチルヘキシルアミノ、ビス（２－エチルヘキシル）アミノ、ｎ－オクタデシルアミノ、ｎ－オクタデシルアミノが挙げられる。

【００９６】

シクロアルキルアミノ基は、置換基を有してもよく、炭素数は３～３０が好ましく、５～３０がより好ましく、６～２６がさらに好ましく、６～２０が特に好ましい。

【００９７】

例えば、シクロプロピルアミノ、ジシクロプロピルアミノ、Ｎ－シクロプロピル－Ｎ－エチルアミノ、シクロペンチルアミノ、ジシクロペンチルアミノ、Ｎ－シクロペンチル－Ｎ－メチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、シクロヘプチルアミノ、シクロオクチルアミノが挙げられる。該基の環のシクロアルカンは、脂環、芳香環、ヘテロ環で縮環されていてもよい。

【００９８】

アリールアミノ基は、アリール環が芳香環であるヘテロ芳香環をも含むもの、すなわち、炭素環系芳香環とヘテロ芳香環を含む。従って、アリールアミノ基は、炭素環系アリールアミノ基およびヘテロアリールアミノ基であり、置換基を有してもよく、炭素数は５～３０が好ましく、５～２５がより好ましく、５～２０がさらに好ましく、５～１６が特に好ましい。

【００９９】

例えば、フェニルアミノ、Ｎ－フェニル－Ｎ－エチルアミノ、ナフチルアミノ、イミダゾイルアミノ、ベンズイミダゾイルアミノ、ピリジン－４－イルアミノ、ピリミジニルアミノ、キナゾリニルアミノ、プリニルアミノ、チオフェン－３－イルアミノ等が挙げられる。

【０１００】

ヘテロ環アミノ基は、ヘテロアリールアミノ基以外のヘテロ環アミノ基であり、置換基を有してもよく、炭素数０～３０が好ましく、１～２５がより好ましく、２～２０がさらに好ましく、２～１６が特に好ましい。また、該ヘテロ環としては、環構成ヘテロ原子が酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選択されるものが好ましく、また、環員数では、５～７員環が好ましく、５または６員環がより好ましい。

【０１０１】

例えば、ピロリジン－３－イルアミノ、イミダゾリジニルアミノ、ベンズイミダゾリジニルアミノ、ピペリジン－４－イルアミノ、テトラヒドロチオフェン－３－イルアミノ等が挙げられる。

【０１０２】

シリル基は、アルキルシリル基、シクロアルキルシリル基、アリールシリル基、アルキルオキシシリル基、シクロアルキルオキシシリル基、アリールオキシシリル基を含み、炭素数３～３０が好ましく、３～２４がより好ましく、３～２０がさらに好ましく、３～１８が特に好ましい。

【０１０３】

シリル基のうち、好ましくはアルキルシリル基、シクロアルキルシリル基またはアリールシリル基である。

【０１０４】

例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ｔ－ブチルジメチルシリル、シクロヘキシルジメチルシリル、トリイソプロピルシリル、ｔ－ブチルジフェニルシリル、メチルジメトキシシリル、フェニルジメトキシシリル、フェノキシジメチルシリルが挙げられる。

【０１０５】

シリルオキシ基はアルキルシリルオキシ基、シクロアルキルシリルオキシ基、アリールシリルオキシ基を含み、炭素数３～３０が好ましく、３～２４がより好ましく、３～２０がさらに好ましく、３～１８が特に好ましい。

【０１０６】

例えば、トリメチルシリルオキシ、トリエチルシリルオキシ、ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ、トリイソプロピルシリルオキシ、シクロヘキシルジメチルシリルオキシ、ｔ－ブチルジフェニルシリルオキシが挙げられる。

【０１０７】

置換基Ｒのうち、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基が好ましく、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基がより好ましく、直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基がさらに好ましく、直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基が特に好ましい。

【０１０８】

なお、環状の基に置換基Ｒを２個以上有するものも好ましく、複数のα位もしくはβ位を有する場合、複数のα位もしくはβ位に置換基Ｒを有するものが好ましい。置換基Ｒは該環状の基と縮環しない。

【０１０９】

－　環状の基　－

本発明において、置換基Ｒはｓｐ２炭素原子に結合する環状の基のα位もしくはβ位に有する。

【０１１０】

ここで、環状の基は、飽和、不飽和または芳香環の炭素環、ヘテロ芳香環を含むヘテロ環が挙げられる。また、ヘテロ環は環構成原子のヘテロ原子が、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が好ましい。環状の基は、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらの環には置換基を有してもよく、他の環もしくは同じ環で縮環してもよい。

【０１１１】

環状の基は、置換基Ｒの向き、すなわち角θ（∠ＭＧ１Ｇ２）が固定され望ましい角度をとる確率の向上が図れ、自由に設計できる。

【０１１２】

シクロアルキル基としては、３～７員環のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルが挙げられる。

【０１１３】

シクロアルケニル基としては、５～７員環のシクロアルケニル基が好ましく、例えば、

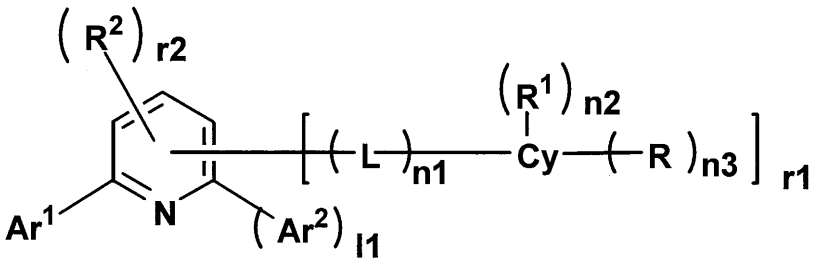
シクロヘペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘプテニルが挙げられる。
【０１１４】
アリール基としては、フェニル、ナフチルが挙げられる。
【０１１５】
ヘテロ環基としては、環構成原子に少なくとも１つの酸素原子、硫黄原子または窒素原子を有するものが好ましく、５～７員環のヘテロ環基が好ましい。
【０１１６】
ヘテロ環基におけるヘテロ環としては、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、テトラヒドロチオフェン環、テトラヒドロフラン環、ピロリジン環、ピロリン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環が挙げられる。
【０１１７】
本発明において、環状の基は、芳香環が好ましく、アリール基（炭素環の芳香環基）、ヘテロ芳香環基がより好ましい。
【０１１８】
具体的な基で好ましい基は、シクロヘキシル、フェニル、ヘテロ環がチオフェンである基（なかでも２－チエニル）が好ましく、さらに好ましくはフェニル、チオフェン、特に好ましくはフェニルである。
【０１１９】
－　ｓｐ２炭素原子を有する配位子　－
本発明においては、配位子の基本骨格に少なくとも１つのｓｐ２炭素原子を有するものであるが、該ｓｐ２炭素原子が、環を形成する原子、もしくは芳香環と環状の基を連結する、共役連結基（例えば、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基もしくはこれらが繰り返した連結基）の炭素原子であることが好ましく、求核種による耐久性の観点からさらに好ましくは環を形成する原子である。ここで、共役連結基は、エテニレン基が好ましく、さらに好ましくは芳香環と直接結合したエチレンの末端の炭素原子（芳香環－C_1＝C_2のC_2）である。
【０１２０】
ｓｐ２炭素原子が構成する環としては、ｓｐ２炭素原子が環中の他の構成原子と不飽和結合を形成するものや環構成原子でなく、該環に置換する原子と二重結合を形成（例えば、フルバレンにおける＞C^{sp^2}＝CH_2やメチン＞C^{sp^2}＝Ｎ－：ここで＞は環を示す）する炭素原子でも構わないが、環中の他の構成原子と不飽和結合を形成するものが好ましい。
【０１２１】
ｓｐ２炭素原子とともに形成される環としては、上記の環状の基が挙げられる。
【０１２２】
環状の基としては、形成された環が、金属原子Ｍと配位する原子を含むかもしくは形成された環に配位する置換基（例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、アニオン性の基など）を有するものであり、本発明においては、形成された環が、金属原子Ｍと配位する原子を含むものが好ましい。
【０１２３】
形成された環が、金属原子Ｍと配位する原子を含む環状の基としては、ヘテロ環基が好ましく、５員もしくは６員のヘテロ環基がより好ましく、金属原子Ｍと配位する原子が窒素原子であるヘテロ環がさらに好ましい。
【０１２４】
このようなヘテロ環としては、芳香族の含窒素ヘテロ環が好ましく、例えば、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピラジン環、インドール環、インダゾール環が挙げられる。
【０１２５】
これらの環は、配位子としては２つのヘテロ環が結合したもの、３つのヘテロ環が結合

したものが好ましく、また、他の芳香環と結合したものが好ましい。
【０１２６】
ここで他の芳香環としては、アリール環、ヘテロ芳香環、またはこれらから形成されるアニオンを有するアリール環もしくはヘテロ芳香環が挙げられ、中でも芳香族含窒素ヘテロ環と、少なくとも１つの、アリール環アニオンもしくは芳香族ヘテロ環アニオン（該アニオンは環状の構成原子のアニオンであって、金属原子Ｍと配位する）と結合するものが特に好ましい。
【０１２７】
すなわち、本発明においては、２座配位子または３座配位子が好ましく、配位子の脱離抑制の観点からさらに好ましくは３座配位子である。
【０１２８】
本発明においては、少なくとも１つｓｐ２炭素原子を有する配位子が複数のｓｐ２炭素原子を有する場合、複数のｓｐ２炭素原子が環状の基を有していてもよい。本発明において、上記のような環状の基を有するｓｐ２炭素原子は、好ましくは１または２個であり、１個がさらに好ましい。
【０１２９】
また、本発明においては、上記ｓｐ２炭素原子は、環を構成する炭素原子または芳香環と共役したエチレン構造におけるエチレン炭素原子が好ましい。
【０１３０】
－　酸性基　－
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、ｐＫａが１１以下である。例えば、カルボキシ基、ホスホニル基、ホスホリル基、スルホ基、ホウ酸基等の酸性を示す基である酸基、あるいはこれらのいずれかを有する基が挙げられ、好ましくは電子注入の観点からカルボキシ基あるいはこれを有する基である。また酸性基はプロトンを放出して解離した形を採っていてもよく、塩であってもよい。
【０１３１】
酸性基は、酸基が連結基を介して結合した基であってもよく、該連結基としては、アルキレン基、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、２価のヘテロ環基およびこれらを組み合わせた基が挙げられる。ここで、アルキレン基としては炭素数１～４、アルケニレン基としては炭素数２～４、アルキニレン基としては炭素数２～４、アリーレン基としては炭素数６～１２、２価のヘテロ環基としては炭素数０～１２がそれぞれ好ましい。
【０１３２】
また、酸性基が塩の場合、その塩となるときの対イオンとしては特に限定されないが、例えば、後述の式（Ｉ）における対イオンＣＩで示す正のイオンの例が挙げられる。
【０１３３】
本発明においては、電子移動の観点から連結基を介しない酸性基が好ましく、特に好ましくはカルボキシ基である。
【０１３４】
金属錯体色素における中心金属は、４配位または６配位が可能な金属であり、より好ましくはＲｕ、Ｆｅ、Ｏｓ、Ｃｕ、Ｗ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｏ、Ｉｒ、Ｒｈ、Ｒｅ、ＭｎまたはＺｎであり、さらに好ましくはＲｕ、Ｏｓ、ＦｅまたはＣｕであり、特に好ましくはＲｕまたはＯｓであり、最も好ましくはＲｕである。
【０１３５】
＜式（Ｉ）で表される金属錯体色素＞
本発明の金属錯体色素のうち、好ましい金属錯体色素は、下記式（Ｉ）で表すことができる。
【０１３６】
Ｍ（ＬＤ）ｍ１（ＬＡ）ｍ２（Ｘ）ｍ３・ＣＩ・・・式（Ｉ）
【０１３７】
式中、ＭはＲｕまたはＯｓを表し、ＬＤは下記式(Ａ）で表される２座または３座の配

位子を表し、ＬＡは下記式（Ｂ）で表される３座の配位子を表し、Ｘは単座配位子を表し、ＣＩは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。ｍ１は１または２を表し、ｍ２は１を表し、ｍ３は０または１を表す。

【０１３８】

【化１８】



式（Ａ）

【０１３９】

式中、Ｃｙは環状の基を表し、Ｒは、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基を表し、R^1は、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基、シリルオキシ基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、R^2は置換基を表す。

【０１４０】

Ar^1およびAr^2は各々独立にアニオンを有する炭素環芳香族基、孤立電子対を有する含窒素芳香環基、またはアニオンを有する含窒素芳香族基を表す。

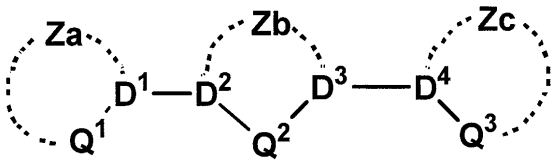
【０１４１】

Ｌは、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。

ｎ１は０～３の整数を表し、ｎ２は０～４の整数を表し、ｎ３は１または２を表し、ｒ１は１～３の整数を表し、ｒ２は０～２の整数を表し、ｌ１は０または１を表す。

【０１４２】

【化１９】



式（Ｂ）

【０１４３】

式中、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃは各々独立に、５もしくは６員環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃが形成する環のうち少なくとも１つは酸性基を有する。

【０１４４】

Q^1～Q^3は各々独立に、孤立電子対を有する窒素原子、アニオンを有する窒素原子またはアニオンを有する炭素原子を表す。

【０１４５】

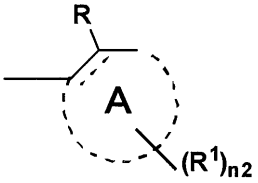
D^1～D^4は各々独立に、炭素原子または窒素原子を表す。

【０１４６】

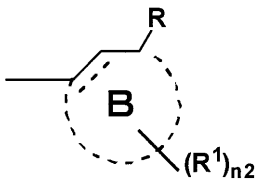
－　配位子ＬＤ　－

本発明において、配位子ＬＤは、ドナー配位子に分類されるものであり、前記式（Ａ）で表される。

【０１４７】
以下に、式（Ａ）で表される配位子（化合物）を詳細に説明する。
【０１４８】
Ｒは本発明における置換基Ｒであり、Ｃｙは前述の環状の基であり、ｎ１が０の場合、ｓｐ２炭素原子はＣｙが置換するピリジン環上の炭素原子であり、ｎ１が１～３の場合、ｓｐ２炭素原子はＬのｓｐ２炭素原子である。
【０１４９】
R^1の直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基、シリルオキシ基は、Ｒで説明したこれらの基が挙げられる。また、芳香族性基は炭素環やヘテロ芳香環を含むものであり、好ましくは置換基を有してよいフェニル基またはチエニル基である。
【０１５０】
Ｃｙにおける環状の基は、前述の環状の基であり、３～８員環が好ましく、該環としては、シクロアルカン、シクロアルケン、アリール環、ヘテロ環が好ましく、これらの環には置換基を有してもよく、他の環もしくは同じ環で縮環してもよい。環として好ましくは芳香環（炭素系芳香環、ヘテロ芳香環）である。特にベンゼン環、チオフェン環が好ましく、これらの環にヘテロ環や芳香環が縮環したものも好ましく含まれる。
【０１５１】
Ｃｙは下記式（Ａ－１）または（Ａ－２）で表される基が好ましい。
【０１５２】
【化２０】



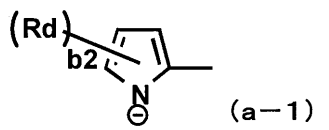
式（Ａ－１）



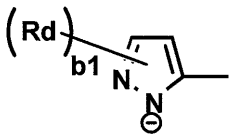
式（Ａ－２）

【０１５３】
式中、ＲおよびR^1は前記式（Ａ）と同義である。環Ａおよび環Ｂは、５員環または６員環の環状の基を表す。ただし、ＲおよびR^1が結合して環を形成することはない。R^1が複数存在する時は、互いに結合して、縮環してもよい。ここで、上記の結合手の原子からＲが結合する位置の間に記載されている破線は、この部分が単結合であっても二重結合であってもよいことを意味する。
【０１５４】
環Ａおよび環Ｂの環は、チオフェン環またはベンゼン環が好ましい。
【０１５５】
上記式（Ａ－１）、（Ａ－２）で表される基のうち、本発明では、式（Ａ－１）で表される基が好ましい。
【０１５６】
Ｌは、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表すが、ここで、アリーレン基は２価の芳香族炭素環基であり、フェニレン、ナフチレンが挙げられ、ヘテロアリーレン基におけるヘテロアリール環は、環構成ヘテロ原子とて、酸素原子、硫黄原子（－Ｓ－、－ＳＯ－、$-SO_2-$）、窒素原子、珪素原子、セレン原子が挙げられ、環員数は５～７員環が好ましく、脂環、芳香環、ヘテロ環で縮環していてもよく、該環としては、例えば、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、フラン環、ピリジン環や、後述の式（Ｂ）で表されるＺａ～Ｚｃで形成される環、式（Ｂ４）で表されるＺｄで形成される環のうちのヘテロアリール環で挙げられた環が挙げられる。

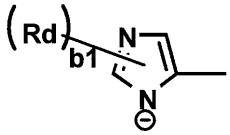
【０１５７】
Ａｒ^{1}およびＡｒ^{2}は好ましくはアニオンを有する含窒素芳香族基または孤立電子対を有する含窒素芳香環基であり、さらに好ましくはアニオンを有する含窒素芳香族基である。
【０１５８】
これらの環状の基における環としては、芳香族炭素環は、ベンゼン環、ナフタレン環が挙げられ、含窒素芳香環としては、環構成ヘテロ原子として、窒素原子のみでも、窒素原子と、酸素原子、硫黄原子（－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_{2}$－）、珪素原子、セレン原子のいずれかを含んでもよく、環員数は５～７員環が好ましく、脂環、芳香環、ヘテロ環で縮環していてもよく、該環としては、例えば、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、フラン環、ピリジン環や、後述の式（Ｂ）で表されるＺａ～Ｚｃで形成される環、式（Ｂ４）で表されるＺｄで形成される環のうちの含窒素ヘテロアリール環で挙げられた環が挙げられる。
【０１５９】
アニオンを有する炭素環芳香族基やアニオンを有する含窒素芳香族基は、環構成原子の少なくとも１つががアニオンであるものであることが好ましい。これらのアニオンは金属原子Ｍと配位する、もしくは配位できるものが好ましい。
【０１６０】
なお、孤立電子対を有する含窒素芳香環基における孤立電子対とは、芳香環上のπ電子ではなく、結合に関与しない孤立電子対である。含窒素芳香環の少なくとも１つの窒素原子が孤立電子対を有する窒素原子であり、例えば、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環、キノリン環等の窒素原子が挙げられ、ピリジン環が好ましい。
【０１６１】
また、これらの環は、脂環、芳香環、ヘテロ環で縮環していてもよい。
【０１６２】
アニオンを有する含窒素芳香族基は、中でも下記式（ａ－１）～（ａ－５）で表される基が好ましく、（ａ－１）、（ａ－２）または（ａ－５）で表される基がより好ましく、（ａ－２）で表される基が特に好ましい。
【０１６３】
【化２１】



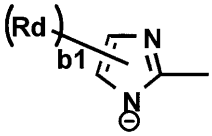
(a－1)



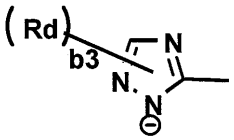
(a－2)



(a－3)



(a－4)



(a－5)

【０１６４】
式中、Ｒｄはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基または芳香族性基を表す。ｂ１は０～２、ｂ２は０～３、ｂ３は０または１の各整数をそれぞれ表す。ｂ１が２以上のとき、またはｂ２が２のとき、複数のＲｄ同士が互いに結合して環を形成してもよい。
【０１６５】
Ｒｄのうち、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルア

ミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基は、置換基Ｒで具体的に挙げた基が挙げられる。また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、アルコキシカルボニル基は、炭素数２～３０が好ましく、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ｎ－ブトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、３－エチルヘキシルオキシカルボニル、ｎ－オクタデシルオキシカルボニルが挙げられ、シクロアルコキシカルボニル基は炭素数６～３０が好ましく、例えば、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、シクロヘプチルオキシカルボニルが挙げられ、芳香族性基は、芳香族炭素環基、ヘテロアリール基が挙げられ、前記式（Ａ）におけるＬで挙げたアリーレン基、ヘテロアリーレン基で挙げた基の環が挙げられる。なお、Ｌは２価の基であるが、Ｌで挙げた環を１価とした基である。

【０１６６】

Ｒｄとして好ましくは直鎖または分岐のアルキル基、シクロアルキル基、芳香族性基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは直鎖または分岐のアルキル基、シクロアルキル基、芳香族性基であり、特に好ましくは直鎖または分岐のアルキル基、シクロアルキル基である。

【０１６７】

これらの基は置換基を有してもよく、後述の置換基Ｔが挙げられる。

【０１６８】

アルキル基としては、例えば、メチル、ブチル、ヘキシル、２－エチルヘキシル、ｔ－ブチル、トリフルオロメチル基が好ましく挙げられる。

【０１６９】

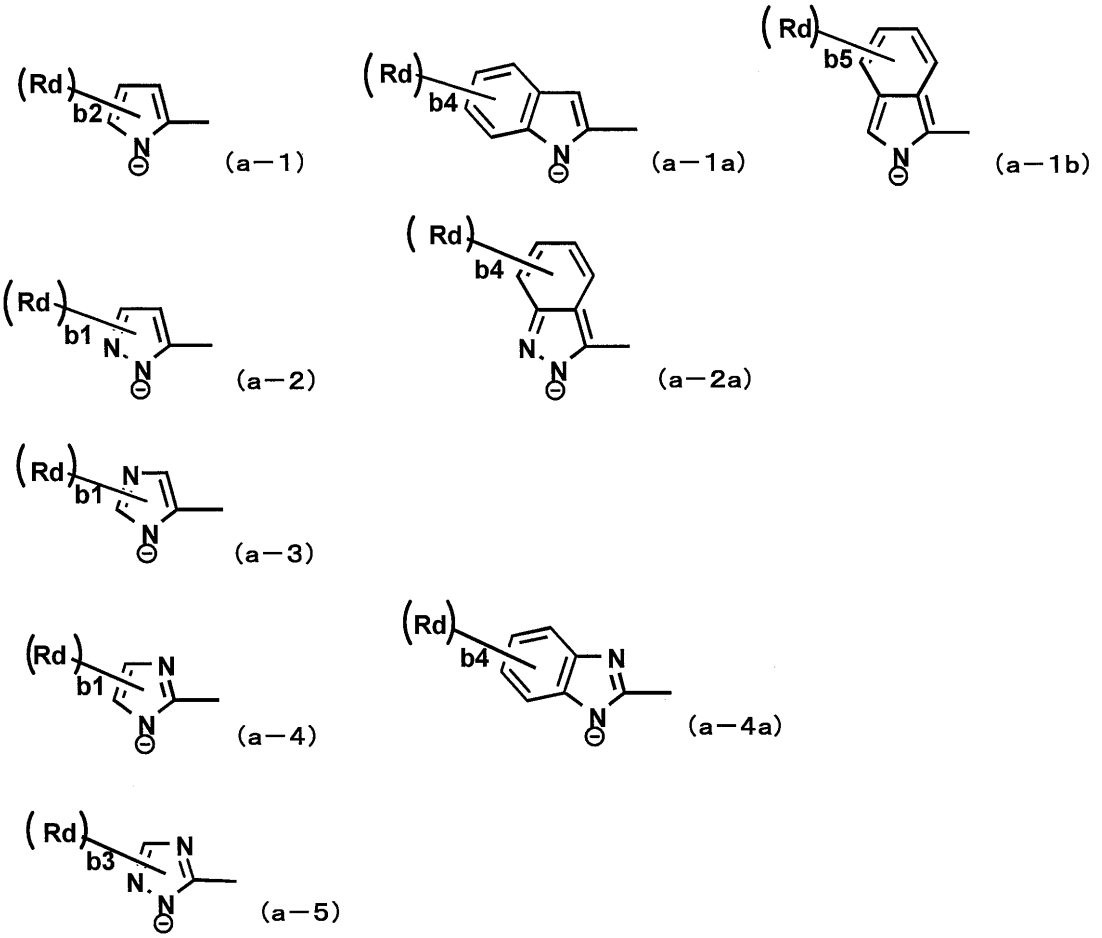
芳香族性基としては、例えば、フェニル、ペンタフルオロフェニル、１－ナフチル、２－チエニルが好ましく挙げられる。

【０１７０】

ここで、式（ａ－１）～（ａ－５）において、隣接するＲｄ同士が環を形成した場合も含めると下記構造の基が挙げられる。

【０１７１】

【化２２】



【０１７２】

式中、Ｒｄ、ｂ１～ｂ３は式（ａ－１）～（ａ－５）と同義であり、好ましい範囲も同じである。ｂ４は０～４、ｂ５は０～５の各整数を表す。なお、式（ａ－１ａ）、（ａ－１ｂ）において、Ｒｄはベンゼン環だけでなく、ピロール環にも有してもよいことを示すものである。

【０１７３】

式（Ａ）におけるｌ１は１が好ましい。

【０１７４】

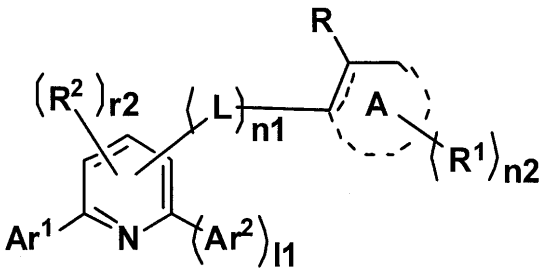
ここで、式（Ａ）で表される配位子（化合物）は、本発明において、ｌ１が１であって、$Ａｒ^{1}$、$Ａｒ^{2}$の両方がアニオンを有するヘテロ芳香族基である配位子（化合物）、および、$Ａｒ^{1}$が孤立電子対を有する含窒素芳香環基でありかつｌ１が０である配位子（化合物）が好ましく、さらに好ましくは、ｌ１が１であって、$Ａｒ^{1}$、$Ａｒ^{2}$の両方がアニオンを有するヘテロ芳香族基である化合物である。この場合、$Ａｒ^{1}$および$Ａｒ^{2}$は共に式（ａ－２）であることが特に好ましい。

【０１７５】

前記式（Ａ）で表される配位子（化合物）は、好ましくは下記式（Ａ－３）で表される配位子（化合物）であり、より好ましくは下記式（Ａ－４）または下記式（Ａ－５）で表される配位子（化合物）であり、耐熱性の観点から、さらに好ましくは下記式（Ａ－５）で表される配位子（化合物）である。

【０１７６】

【化２３】



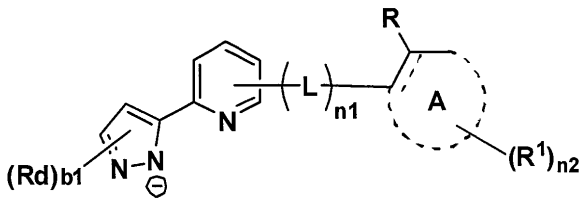
式（Ａ－３）

【０１７７】

式中、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、Ｒ、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｌ、ｌ１、ｎ１、ｎ２、ｒ２、環Ａは、前記式（Ａ）および（Ａ－１）と同義である。

【０１７８】

【化２４】



式(Ａ－4)

【０１７９】

式中、Ｒ、Ｒ[1]、ｎ１およびｎ２は前記式（Ａ）と同義である。環Ａは前記式（Ａ）および（Ａ－１）と同義である。

【０１８０】

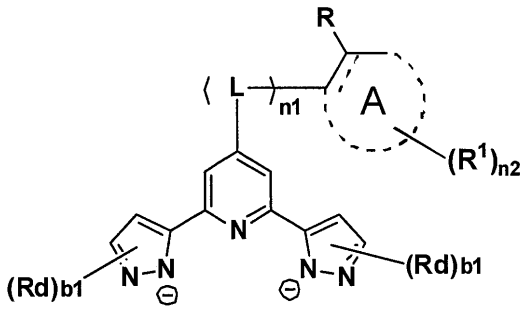
Ｒｄは、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基または芳香族性基を表す。

【０１８１】

ｂ１は０～２の整数を表す。ｂ１が２のとき、２個のＲｄ同士が互いに結合して環を形成してもよい。

【０１８２】

【化２５】



式（Ａ－５）

【０１８３】

式中、Ｒ、Ｒ[1]、ｎ１およびｎ２は前記式（Ａ）と同義である。環Ａは前記式（Ａ）および（Ａ－１）と同義である。Ｒｄおよびｂ１は、前記式（Ａ－４）と同義である。

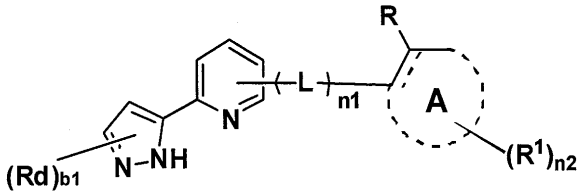
【０１８４】

式（Ａ－４）で表される配位子（化合物）は、下記式（Ａ－４’）で表される化合物を

アニオン化することで得られる。

【０１８５】

【化２６】



式（Ａ－４'）

【０１８６】

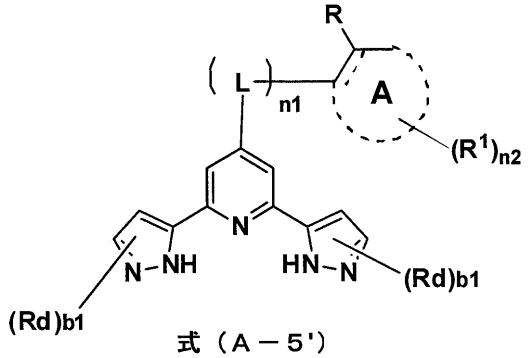
式中、Ｒ、Ｒ^{1}、Ｒｄ、Ｌ、ｂ１、ｎ１、ｎ２および環Ａは前記式（Ａ－３）と同義である。

【０１８７】

また、式（Ａ－５）で表される配位子（化合物）は、下記式（Ａ－５’）で表される化合物をアニオン化することで得られる。

【０１８８】

【化２７】



式（Ａ－５'）

【０１８９】

式中、Ｒ、Ｒ^{1}、Ｒｄ、Ｌ、ｂ１、ｎ１、ｎ２および環Ａは前記式（Ａ－３）と同義である。

【０１９０】

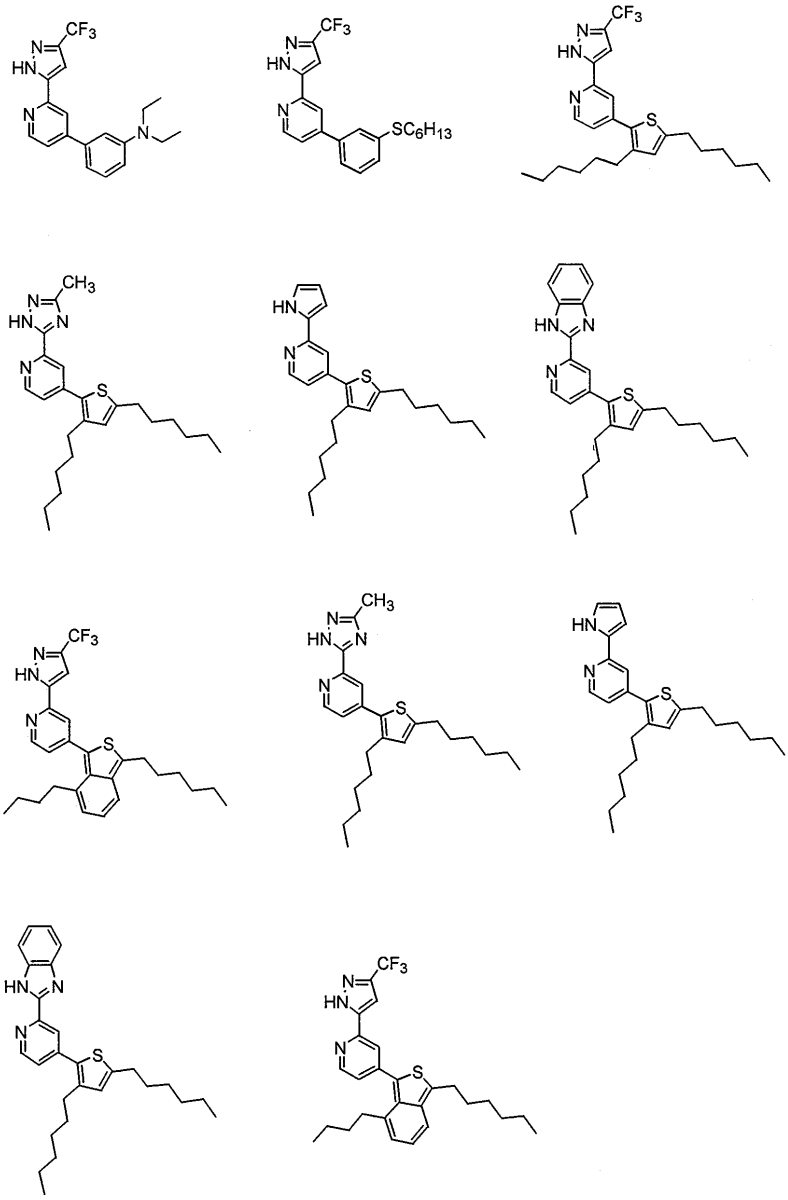
なお、配位子ＬＤは化合物中に酸性基を有さないものが好ましい。

【０１９１】

以下に、式（Ａ）で表される配位子（化合物）の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記構造において、金属錯体色素の配位子として組み込まれた場合は、含窒素ヘテロ環の窒素原子－ＮＨ－部分は、－Ｎ$^{-}$－のものを示すものである。

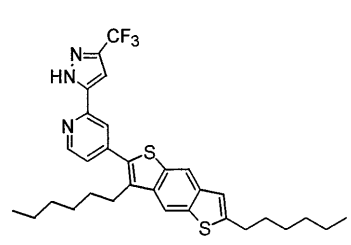
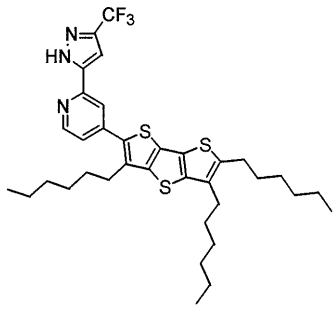
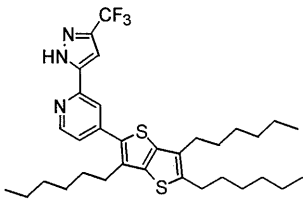
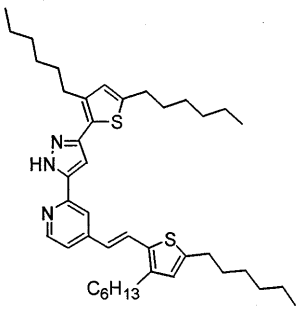
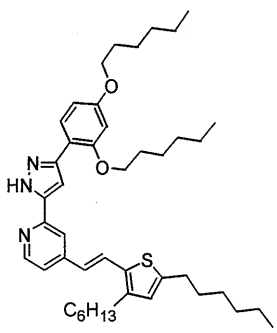
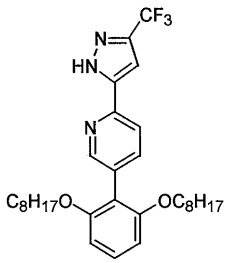
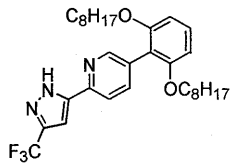
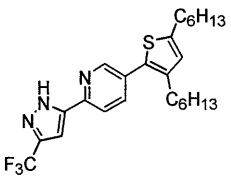
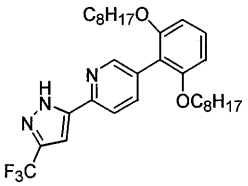
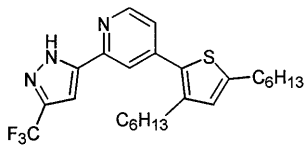
【０１９２】

【化２８】



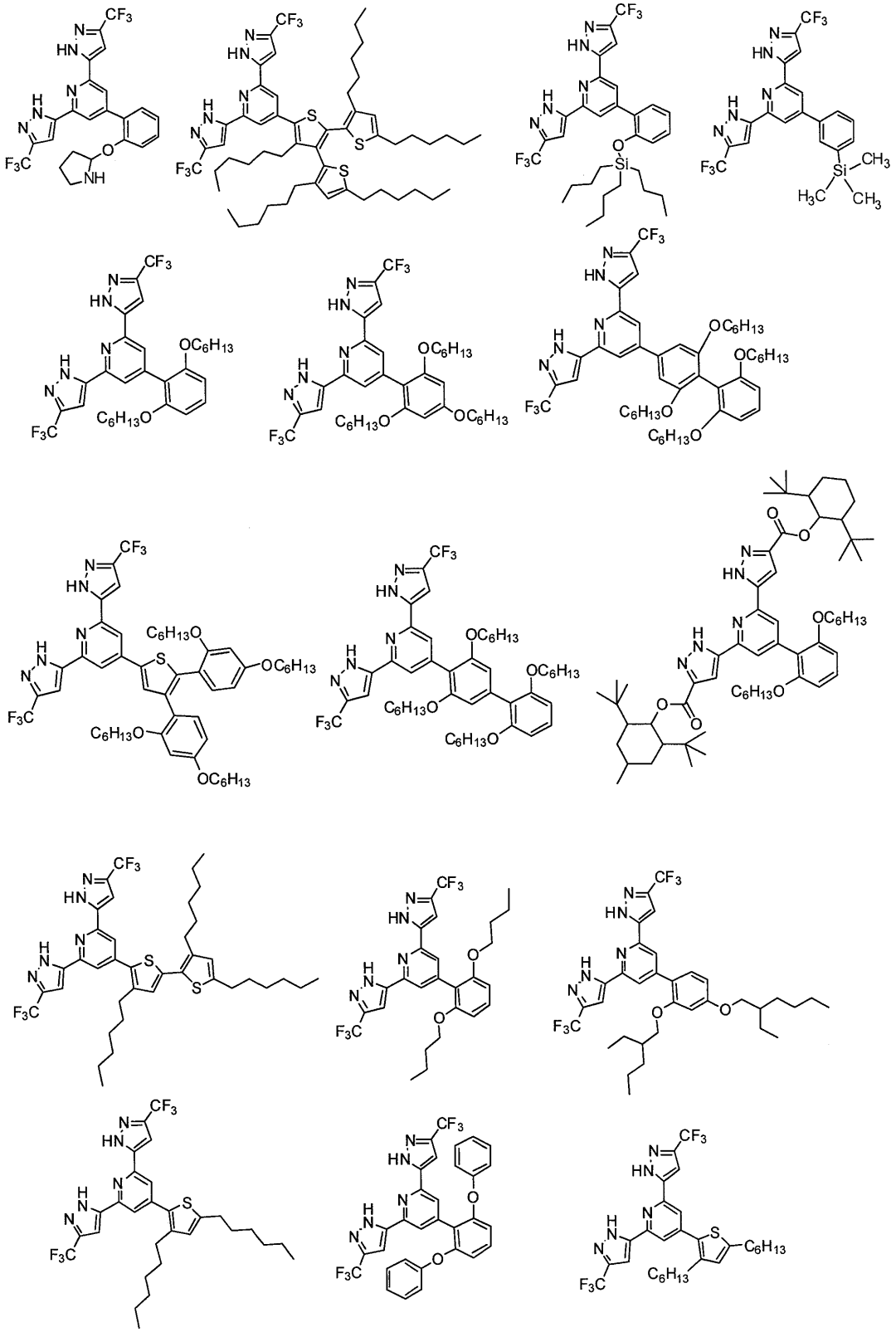
【０１９３】

【化２９】

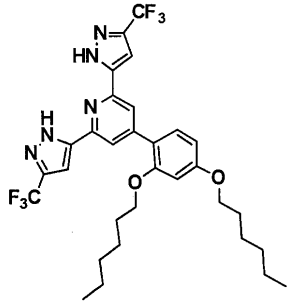
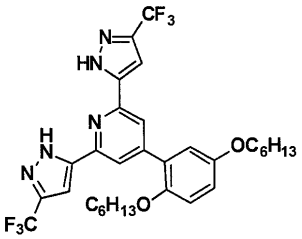
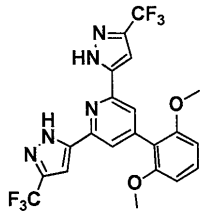
【０１９４】

【化３０】



【０１９５】

【化３１】

【０１９６】

式（Ａ）で表される配位子ＬＤは、米国特許出願公開第２０１０／０２５８１７５Ａ１号明細書、特許第４２９８７９９号公報、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，２０１１，５０，２０５４－２０５８に記載の方法、該文献で挙げられている参照文献に記載されている方法、もしくはこれらの方法に準じた方法で容易に合成することができる。

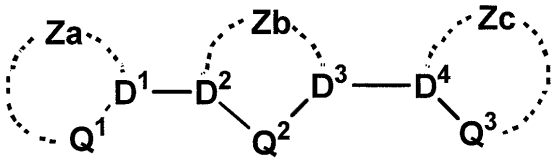
【０１９７】

－　配位子ＬＡ　－

本発明において、配位子ＬＡはアクセプター配位子に分類されるものであり、下記式（Ｂ）で表される。

【０１９８】

【化３２】



式（Ｂ）

【０１９９】

式中、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃは各々独立に、５もしくは６員環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃが形成する環のうち少なくとも１つは酸性基を有する。

【０２００】

Q^1～Q^3は各々独立に、孤立電子対を有する窒素原子、アニオンを有する窒素原子またはアニオンを有する炭素原子を表す。

【０２０１】

D^1～D^4は炭素原子または窒素原子を表す。

【０２０２】

Ｚａ、ＺｂおよびＺｃで形成される環は５員環または６員環であるが、形成される環は、Q^1～Q^3で、金属原子Ｍと配位することができればどのような環でも構わない。

【０２０３】

なお、ここで、Q^1－D^1間の結合、D^2－Q^2間の結合、D^3－Q^2間の結合、D^4－Q^3間の結合は、便宜上「－」で示しているが、これらの原子間の結合はこれらの原子が結合していることを示すものであって、単結合（－）であっても二重結合（＝）であっても構わない。

【０２０４】

Ｚａ、ＺｂおよびＺｃで形成される環は、芳香族環であっても芳香族環以外の環（例えば、脂肪族の飽和環もしくは芳香族環でない不飽和環、芳香族でないヘテロ環が挙げられる）であってもよいが、芳香族環が好ましい。芳香族環としては、芳香族炭素環と芳香族ヘテロ環（ヘテロアリール環）が挙げられる。これら中でも、芳香族ヘテロ環が好ましい。

【０２０５】

ここで、芳香族炭素環の場合、６員環が好ましく、芳香族ヘテロ環の場合、５または６員環が好ましい。

【０２０６】

Ｚａ、ＺｂおよびＺｃで形成される環は無置換でも置換基を有していてもよいが、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃが形成する環のうち少なくとも２つは酸性基を有する。ここで、置換基としては、後述の置換基Ｔが挙げられる。

【０２０７】

また、Ｚａ、ＺｂおよびＺｃで形成される環は、単環でも、脂肪族の飽和、不飽和もしくは芳香族の環、芳香族もしくは芳香族でないヘテロ環で縮環していてもよい。

【０２０８】

Q^1～Q^3のいずれかが、アニオンを有する炭素原子である場合、このアニオンを有する炭素原子を環構成原子とする環は、脂肪族の環が好ましく、芳香族炭素環が好ましい。

【０２０９】

このような環としては、シクロペンタジエン環、ベンゼン環、ナフタレン環が挙げられ、ベンゼン環が好ましい。

【０２１０】

また、脂肪族の環以外にも含窒素ヘテロ環以外のヘテロ環が挙げられ、例えば、フラン環、ベンゾ［ｂ］フラン環、チオフェン環、ベンゾ［ｂ］チオフェン環、ナフトチオフェン環、チアントラセン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、４Ｈ－ピラン環が挙げられる。

【０２１１】

Q^1～Q^3のいずれかが、孤立電子対を有する窒素原子もしくは窒素アニオンである場合、環構成原子として孤立電子対を有する窒素原子もしくは窒素アニオンとともに形成される含窒素ヘテロ環としては、環構成ヘテロ原子に窒素原子のみ有するものでも、窒素原子とともに、酸素原子、硫黄原子（例えば、－Ｓ－、ＳＯ－、$-SO_2-$、リン原子、珪素原子、セレン原子を含むものでも構わない。また、形成される環が、芳香族環であっても芳香族でないヘテロ環であっても構わないが、ヘテロ芳香環が好ましい。

【０２１２】

また、Q^1～Q^3のいずれかが、孤立電子対を有する窒素原子である場合は、形成される環は６員環のヘテロ芳香環が好ましく、窒素アニオンである場合、形成される環は５員環のヘテロ芳香環が好ましい。ここで、Q^1～Q^3のいずれかが、窒素アニオンである場合、金属錯体色素に配位子として組み込む際、該窒素アニオンは－ＮＨ－を$-N^-$－として組み込むものである。

【０２１３】

上記の含窒素ヘテロ芳香環としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、フラザン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、インドール環、ベンゾピロール環、イソインドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、シンノリン環、キナゾリン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、プリン環、プテリジン環、β－カルボリン環等が挙げられる。

【０２１４】

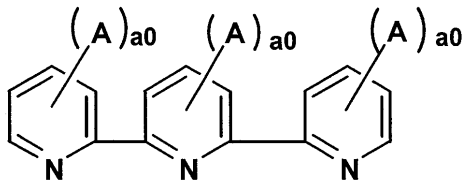
ヘテロ芳香環以外の含窒素ヘテロ環としては、ピロリジン環、ピロリン環、ピラゾリン環、ピラゾリン環、イミダゾリジン環、イミダゾリン環、ピペラジン環、ピペリジン環、モルホリン環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、１，４－ジヒドロピリジン環、テトラデヒドロモルホリン環またはテトラデヒドロチオモルホリン環が挙げられる。

【０２１５】

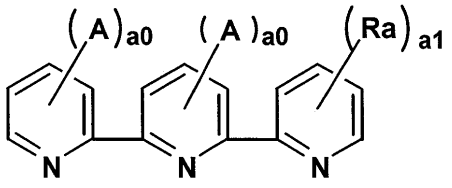
なお、上記の含窒素ヘテロ環（ヘテロ芳香環も含む）は、金属原子Ｍと窒素原子もしくはそのアニオンで配位せずに、環構成の炭素原子がアニオンとなって、配位してもよい。

【０２１６】
Ｑ^{1}～Ｑ^{3}のいずれかが、孤立電子対を有する窒素原子もしくは窒素アニオンである場合、環構成原子として孤立電子対を有する窒素原子もしくは窒素アニオンとともに形成される含窒素ヘテロ環は、好ましくはベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環またはキノリン環であり、より好ましくはベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、ピラゾール環またはピリジン環であり、さらに好ましくはピリジン環、キノリン環であり、最も好ましくはピリジン環である。
【０２１７】
Ｚａ、ＺｂおよびＺｃが形成する環のうち少なくとも１つは酸性基を有する。酸性基の数は２～６個が好ましく、２～４個がより好ましく、２～３個がさらに好ましく、３個が最も好ましい。
【０２１８】
ここで、酸性基は、ここで酸性基とは前述したものと同義であり、好ましい範囲も同じである。酸性基は、酸基がＺａ～Ｚｃで形成される環に直接置換してもよく、また連結基を介して結合した基でもよい。
【０２１９】
Ｚａ～Ｚｃで形成される環がピリジン環である場合、該ピリジン環の窒素原子に対して、ｐ位に酸性基を有するものが好ましい。
【０２２０】
ｌ２は１が好ましい。
【０２２１】
Ｄ^{1}～Ｄ^{4}は炭素原子または窒素原子を表すが、Ｄ^{2}およびＤ^{3}が炭素原子であるものが好ましい。ここで、Ｄ^{2}およびＤ^{3}が炭素原子である場合、Ｄ^{1}または／およびＤ^{4}が窒素原子であるものも好ましい。本発明においては、Ｄ^{1}～Ｄ^{4}の全てが炭素原子のものが特に好ましい。
【０２２２】
Ｄ^{1}やＤ^{4}が窒素原子である場合、ＺａとＱ^{1}やＺｃとＱ^{4}で形成される環はピラゾール環、トリアゾール環、ピリジン環が好ましい。
【０２２３】
式（Ｂ）で表される配位子ＬＡは、下記式（Ｂ１）～（Ｂ８）のいずれかで表される化合物が好ましい。
【０２２４】

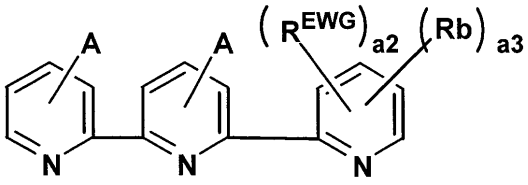
【化３３】



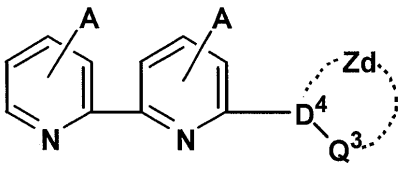
式（Ｂ１）



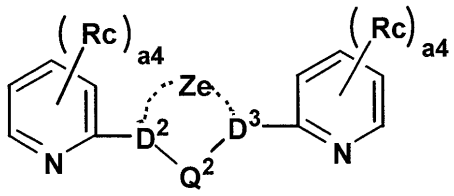
式（Ｂ２）



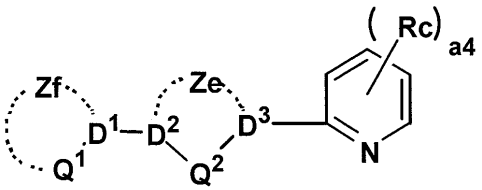
式（Ｂ３）



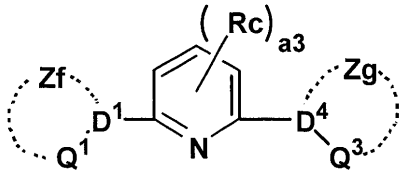
式（Ｂ４）



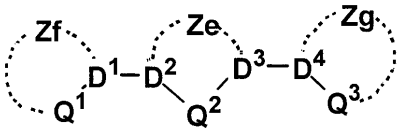
式（Ｂ５）



式（Ｂ６）



式（Ｂ７）



式（Ｂ８）

【０２２５】

式中、Ｑ^{1}～Ｑ^{3}およびＤ^{1}～Ｄ^{4}は、式（Ｂ）と同義である。

【０２２６】

Ｚｄはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、ペリレン環、ピロール環、インドール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ベンゾピリミジン環、ピリダジン環、ベンゾピリダジン環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラゾール環、インダゾール環、トリアジン環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、フラン環、ベンゾ［ｂ］フラン環、チオフェン環、ベンゾ［ｂ］チオフェン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、４Ｈ－ピラン環、１，４－ジヒドロピリジン環、テトラデヒドロモルホリン環またはテトラデヒドロチオモルホリン環を形成するのに必要な原子群を表す。

【０２２７】

Ｚｄで形成される環は、好ましくは芳香族環（芳香族炭素環またはヘテロ芳香環）であり、芳香族環として好ましくはベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、キノリン環またはベンゼン環である。なかでもベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、ピラゾール環、トリアゾール環またはベンゼン環が好ましく、ベ

ンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、トリアジン環が特に好ましく、キノリン環が最も好ましい。

【０２２８】

Ｚｅ～Ｚｇは、ピリジン環以外の５もしくは６員環を形成するのに必要な原子群を表す。

【０２２９】

ＺｆおよびＺｇはＺｄと好ましい範囲は同じである。

【０２３０】

Ｚｅが形成する環は、好ましくは芳香族環であり、芳香族環として好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、ピラジン環またはトリアジン環であり、なかでもピリミジン環、ピラジン環、ピラゾール環、トリアゾール環又はベンゼン環が好ましく、特に好ましくはトリアゾール環またはベンゼン環であり、最も好ましくはトリアゾール環である。

【０２３１】

Ｚｄ～Ｚｇで形成される環は置換基を有してもよく、該置換基としては後述の置換基Ｔが挙げられる。

【０２３２】

Ａは酸性基を表す。

【０２３３】

該酸性基は、前述した酸性基であり、好ましい範囲も同じである。

【０２３４】

Ｒａはアリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基またはシクロアルコキシ基を表す。

【０２３５】

Ｒａは、好ましくはアリール基、ヘテロアリール基、アルキル基、シクロアルキル基であり、さらに好ましくは前記置換基Ｒを有するアリール基、前記置換基Ｒを有するヘテロアリール基であり、特に好ましくは前記置換基Ｒを有するヘテロアリール基である。嵩高いこれらのＲａにより、色素の会合が抑制されることで、半導体微粒子への電子注入が効率よく進行し、短絡電流密度（Ｊｓｃ）が向上することが考えられる。

【０２３６】

アリール基の炭素数は、好ましくは６～２０、さらに好ましくは６～１６、特に好ましくは６～１４、最も好ましくは６～１０であり、ベンゼン環が最も好ましい。

【０２３７】

ヘテロアリール基の水素原子以外の原子数は、好ましくは原子数５～３０、さらに好ましくは５～２５、さらに好ましくは５～２０、特に好ましくは５～１２であり、チオフェン環が最も好ましい。

【０２３８】

上記アルキル基は第３級または第４級炭素原子を含有し、嵩高さによる会合防止の観点から好ましくは第４級炭素原子を含有する。炭素数は４～３０が好ましく、６～２８がより好ましく、６～２６がさらに好ましく、６～２０が特に好ましい。

【０２３９】

シクロアルキル基の炭素数は、３～３０が好ましく、５～２８がより好ましく、６～２６がさらに好ましく、６～２０が特に好ましい。

【０２４０】

アルキル基、シクロアルキル基としては、例えば、ｔ－ブチル、ｉ－ペンチル、イソヘキシル、イソオクチル、２－エチルヘキシル、イソデシル、イソデシル、イソオクタコシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルが挙げられる。

【０２４１】

上記アルコキシ基は第３級または第４級炭素原子、あるいはアルコキシ基の酸素原子に直接結合する第２級または第３級炭素原子を含有し、嵩高さによる会合防止の観点から第

４級炭素原子を含有する場合、および、アルコキシ基の酸素原子に直接結合する第３級炭素原子を含有するのが好ましい。アルコキシ基の炭素数は３～３０が好ましく、４～３０がより好ましく、４～２６がさらに好ましく、４～２０が特に好ましい。

【０２４２】

シクロアルコキシ基の炭素数は、３～３０が好ましく、５～２８がより好ましく、６～２６がさらに好ましく、６～２０が特に好ましい。

【０２４３】

アルコキシ基、シクロアルコキシ基としては、例えば、ｉ－プロピポキシ、ｉ－ブトキシ、ｔ－ブトキシ、ｉ－ペントキシ、ｉ－オクチルオキシ、２－エチルヘキシルオキシ、イソデシルオキシ、イソヘキサデシルオキシ、イソオクタコシルオキシ、シクロプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシが挙げられる。

【０２４４】

ＲｂおよびＲｃは置換基を表す。該置換基としては、後述の置換基Ｔが挙げられる。

【０２４５】

R^{EWG}は電子吸引性基を表す。

【０２４６】

ここで、上記の電子吸引性基をさらに説明する。

【０２４７】

電子吸引性基としては、－Ｉ効果、－Ｍ効果を有する置換基が挙げられる。

【０２４８】

一般に、電子吸引性基は分子の特定の位置について電子密度を減弱させる。電子求引性あるいは電子供与性は単に電気陰性度の差だけでは説明できない。すなわち、誘起効果やメソメリー効果などが複合的に作用するので、芳香性や共役系の存在やトポロジー的な位置関係によって現れ方が変わってくる。これらの効果を、パラおよびメタ置換安息香酸の酸解離定数をもとに定量的に評価、予測する経験則としてハメット則が知られる。誘起効果の場合、電子求引性のものを－Ｉ効果、電子供与性のものを＋Ｉ効果と表すが、炭素よりも電気陰性度の高い原子は－Ｉ効果を示す。また、アニオンは＋Ｉ効果を、カチオンは－Ｉ効果を示す。メソメリー効果の場合は、電子求引性のものを－Ｍ効果、電子供与性のものを＋Ｍ効果と表す。電子求引性基の例として例えば以下のものが挙げられる。

【０２４９】

誘起効果

（－Ｉ効果）

・$-O^{+}(R\alpha)_2$ ＞ $-N^{+}(R\alpha)_3$

・$-N^{+}(R\alpha)_3$ ＞ $-P^{+}(R\alpha)_3$ ＞ …

・$-O^{+}(R\alpha)_2$ ＞ $-S^{+}(R\alpha)_2$ ＞ …

・$-N^{+}(R\alpha)_3$ ＞ $-NO_2$ ＞ $-SO_2R\alpha$ ＞ $-SOR\alpha$

・$-SO_2R\alpha$ ＞ $-SO_3R\alpha$

・$-N^{+}(R\alpha)_3$ ＞ $-N(R\alpha)_2$

・$-O^{+}(R\alpha)_2$ ＞ $-OR\alpha$

・$-S^{+}(R\alpha)_2$ ＞ $-SR\alpha$

・－Ｆ ＞ －Ｃｌ ＞ －Ｂｒ ＞ －Ｉ

・＝Ｏ ＞ ＝ＮＲ ＞ $=C(R\alpha)_2$

・＝Ｏ ＞ $-OR\alpha$

・≡Ｎ ＞ $\equiv CR\alpha$

・≡Ｎ ＞ $=NR\alpha$ ＞ $-N(R\alpha)_2$

・$-C\equiv CR\beta$ ＞ $-CR\beta=C(R\beta)_2$ ＞ $-C(R\beta)_2C(R\beta)_3$

【０２５０】

メソメリー効果

（－Ｍ効果）

・$=N^{+}(R\alpha)_3$ ＞ $=NR\alpha$

・＝Ｏ　＞　＝ＮＲα　＞　＝Ｃ（Ｒβ）$_2$
・＝Ｓ　＞　＝Ｏ　＞　≡Ｎ

【０２５１】
ここで、Ｒαは置換基で、代表的にはアルキル基である。Ｒβは水素原子または置換基で、該置換基としては、代表的にはアルキル基である。

【０２５２】
なお、上記の基は直接結合していても、また共役系、例えば芳香族環（芳香族炭素環、芳香族ヘテロ環）、エチニル基、エテニル基を介して結合してもよい。

【０２５３】
例えば、芳香族環を介した場合、ハロゲン化フェニル基、シアノフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基等が挙げられる。

【０２５４】
また、後述の置換基Ｔのうち、ハメット則におけるσｐが０以上の基も具体的な基として挙げられる。好ましくは酸性基以外の電子吸引性基が好ましく、フルオロアルキル基（例えばトリフルオロメチルのようなパーフルオロアルキル基）やハロゲン原子も好ましいものとして挙げられる。中でもシアノ基が好ましい。

【０２５５】
ａ０は０～２の整数を表す。ただし式（Ｂ１）、式（Ｂ２）の各々において、ａ０の少なくとも１つは１または２である。

【０２５６】
ａ１は１または２の整数を表す。

【０２５７】
ａ２は１～４の整数を表し、ａ３は０～３の整数を表し、ａ４は０～４の整数を表す。ここで、ａ２とａ３の和は１～４の整数である。

【０２５８】
ａ１～ａ４の各々において、これらが２以上の整数の場合、Ｒａ同士、Ｒｂ同士、Ｒ^{E} ^{W} ^{G}同士、Ｒｃ同士が互いに結合して環を形成してもよい。形成される環は芳香族環が好ましい。

【０２５９】
ここで、式（Ｂ５）～（Ｂ８）においては、少なくとも１個（好ましくは２または３個）の酸性基を有する。

【０２６０】
式（Ｂ１）～（Ｂ８）で表される配位子のうち、式（Ｂ１）で表される配位子は、半導体微粒子表面に対する吸着力の観点から好ましい。

【０２６１】
式（Ｂ２）で表される配位子は、短絡電流密度（Ｊｓｃ）の観点から好ましい。

【０２６２】
式（Ｂ３）または式（Ｂ４）で表される配位子は、得られる金属錯体色素の溶液安定性の観点から好ましい。

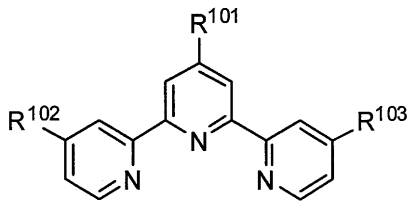
【０２６３】
式（Ｂ５）～式（Ｂ８）で表される化合物は半導体微粒子表面からの吸着速度の観点から好ましい。

【０２６４】
以下に、式（Ｂ）で表される配位子の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【０２６５】

【化３４】

式(B1)で表される化合物

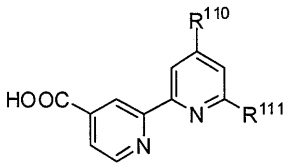


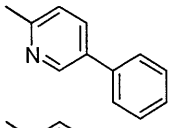
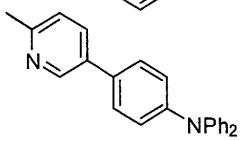
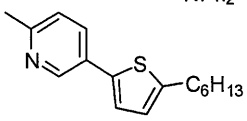
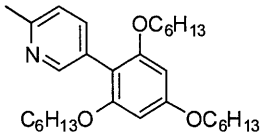
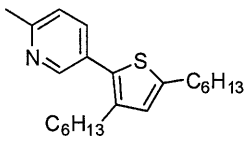
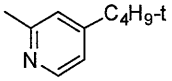
	R^{101}	R^{102}	R^{103}
LA-1-1	-COOH	-COOH	-COOH
LA-1-2	-COOH	-COOH	-H
LA-1-3	$-PO_3H_2$	$-PO_3H_2$	-H
LA-1-4	-H	$-PO_3H_2$	-H
LA-1-5	-H	$-SO_3H$	-H
LA-1-6	-H	$-CO_2H$	-H

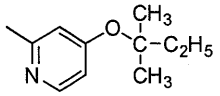
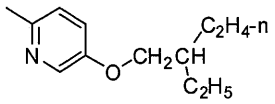
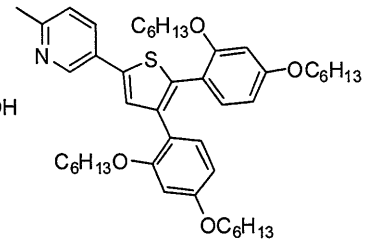
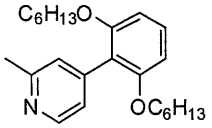
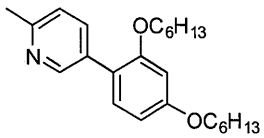
【０２６６】

【化３５】

式(B2)で表される化合物



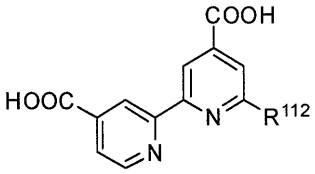
	R^{110}	R^{111}
LA-2-1	-COOH	
LA-2-2	-COOH	
LA-2-3	-COOH	
LA-2-4	-COOH	
LA-2-5	-COOH	
LA-2-6	-COOH	

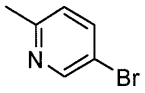
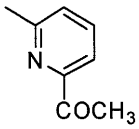
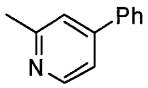
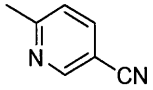
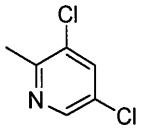
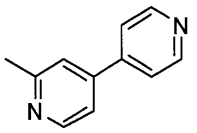
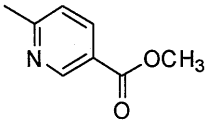
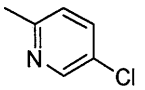
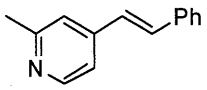
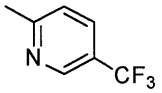
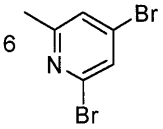
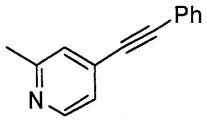
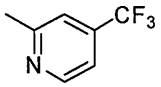
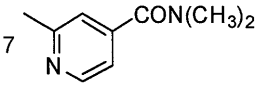
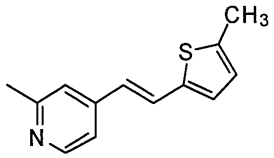
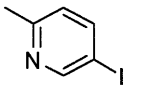
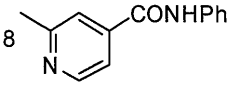
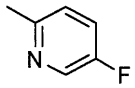
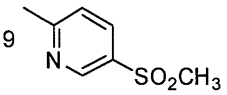
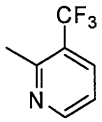
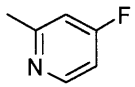
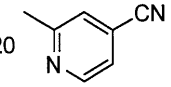
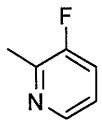
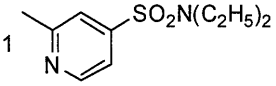
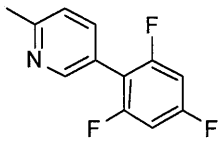
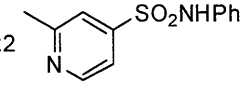
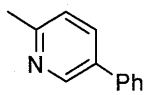
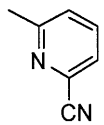
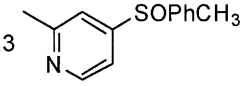
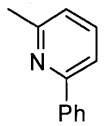
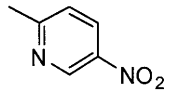
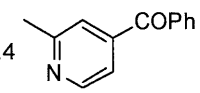
	R^{110}	R^{111}
LA-2-7	-OH	
LA-2-8	-COOH	
LA-2-9	-COOH	
LA-2-10	-COOH	
LA-2-11	-COOH	

【０２６７】

【化３６】

式(B3)で表される化合物

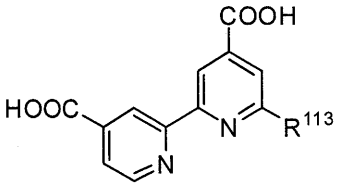


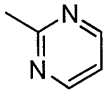
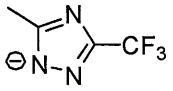
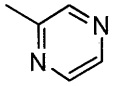
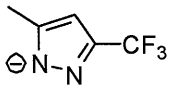
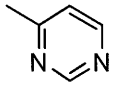
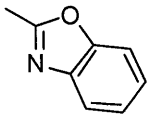
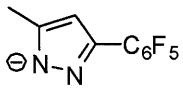
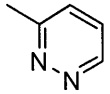
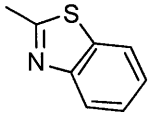
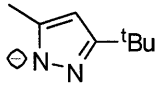
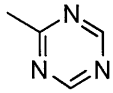
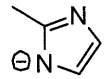
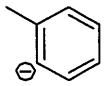
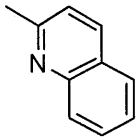
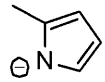
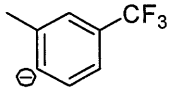
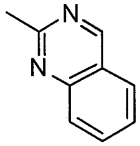
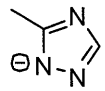
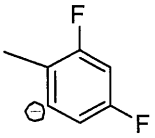
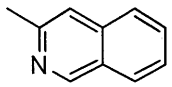
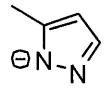
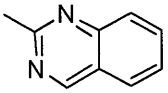
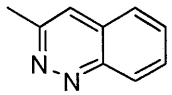
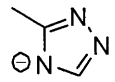
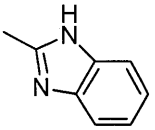
R^{112}	R^{112}	R^{112}
LA-3-1 	LA-3-13 	LA-3-25 
LA-3-2 	LA-3-14 	LA-3-26 
LA-3-3 	LA-3-15 	LA-3-27 
LA-3-4 	LA-3-16 	LA-3-28 
LA-3-5 	LA-3-17 	LA-3-29 
LA-3-6 	LA-3-18 	
LA-3-7 	LA-3-19 	LA-3-30 
LA-3-8 	LA-3-20 	LA-3-31 
LA-3-9 	LA-3-21 	
LA-3-10 	LA-3-22 	LA-3-32 
LA-3-11 	LA-3-23 	LA-3-33 
LA-3-12 	LA-3-24 	

【０２６８】

【化３７】

式(B4) で表される化合物

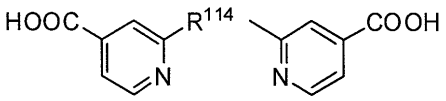


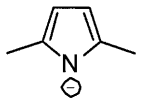
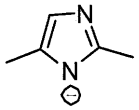
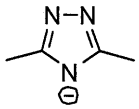
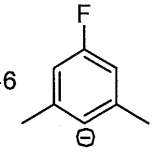
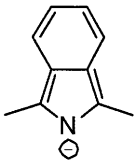
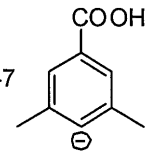
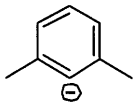
R^{113}		R^{113}		R^{113}	
LA-4-1		LA-4-10		LA-4-19	
LA-4-2		LA-4-11		LA-4-20	
LA-4-3		LA-4-12		LA-4-21	
LA-4-4		LA-4-13		LA-4-22	
LA-4-5		LA-4-14		LA-4-23	
LA-4-6		LA-4-15		LA-4-24	
LA-4-7		LA-4-16		LA-4-25	
LA-4-8		LA-4-17		LA-4-26	
LA-4-9		LA-4-18		LA-4-27	

【０２６９】

【化３８】

式(B5) で表される化合物

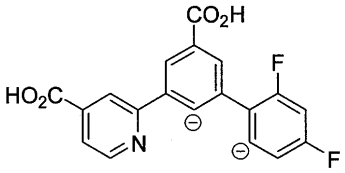


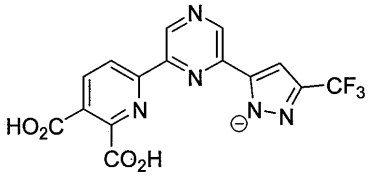
R^{114}		R^{114}	
LA-5-1		LA-5-5	
LA-5-2		LA-5-6	
LA-5-3		LA-5-7	
LA-5-4			

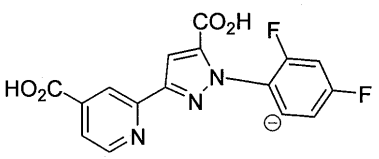
【０２７０】

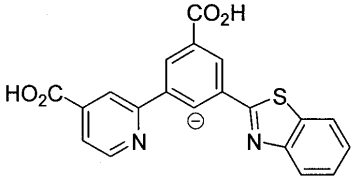
【化３９】

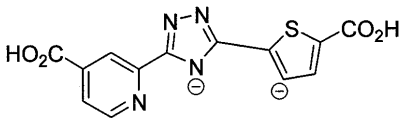
式(B6)で表される化合物

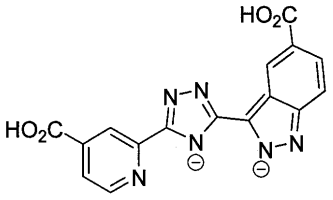
LA-6-1 

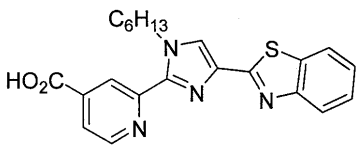
LA-6-2 

LA-6-3 

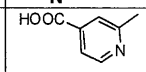
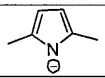
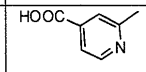
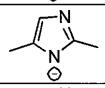
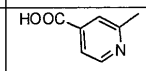
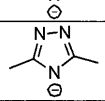
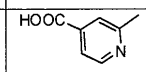
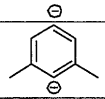
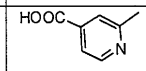
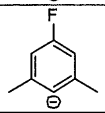
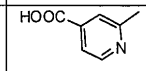
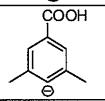
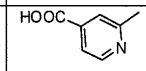
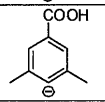
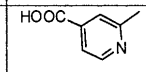
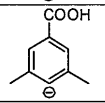
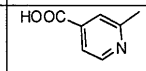
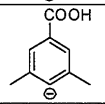
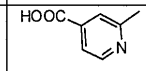
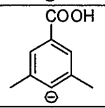
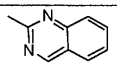
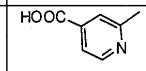
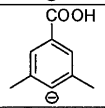
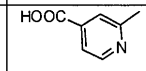
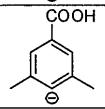
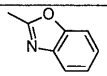
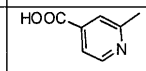
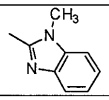
LA-6-4 

LA-6-5 

LA-6-6 

LA-6-7 

【０２７１】
【化４０】

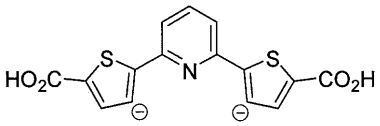
	$(Rc)_{a4}$	Ze	Zf
LA-6-8			
LA-6-9			
LA-6-10			
LA-6-11			
LA-6-12			
LA-6-13			
LA-6-14			
LA-6-15			
LA-6-16			
LA-6-17			
LA-6-18			
LA-6-19			
LA-6-20			

【０２７２】

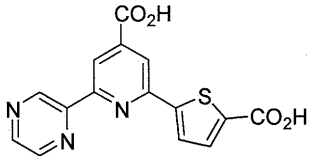
【化４１】

式(B7)で表される化合物

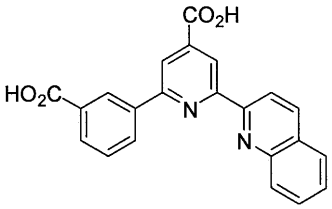
LA-7-1



LA-7-2

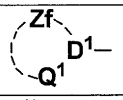
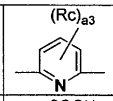
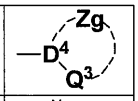
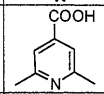
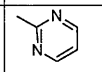
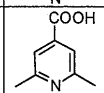
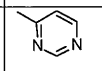
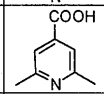
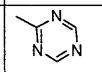
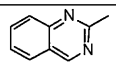
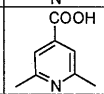
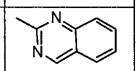
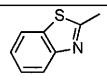
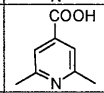
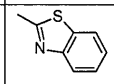
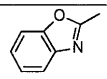
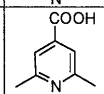
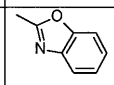
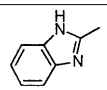
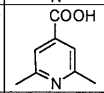
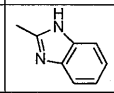
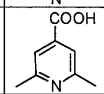
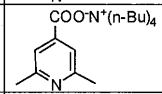
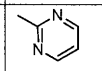
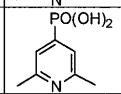
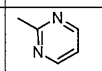
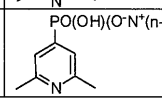
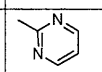


LA-7-3



【０２７３】

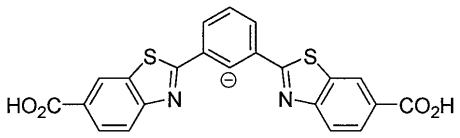
【化４２】

			
LA-7-4			
LA-7-5			
LA-7-6			
LA-7-7			
LA-7-8			
LA-7-9			
LA-7-10			
LA-7-11			
LA-7-12			
LA-7-13			
LA-7-14			

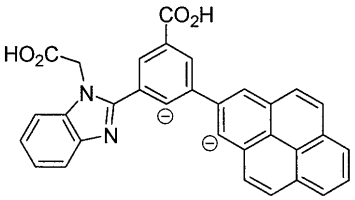
【０２７４】
【化４３】

式(B8)で表される化合物

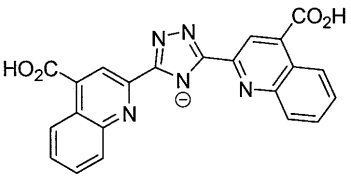
LA-8-1



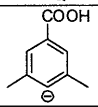
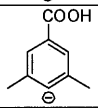
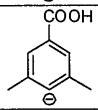
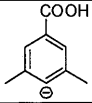
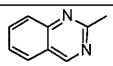
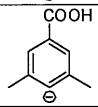
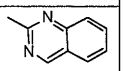
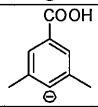
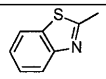
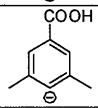
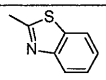
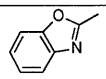
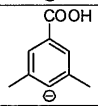
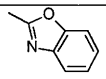
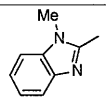
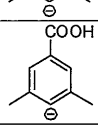
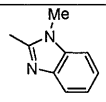
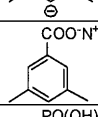
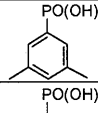
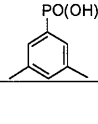
LA-8-3



LA-8-2



【０２７５】
【化４４】

	Zf	Ze	Zg
LA-8-4			
LA-8-5			
LA-8-6			
LA-8-7			
LA-8-8			
LA-8-9			
LA-8-10			
LA-8-11			
LA-8-12			
LA-8-13			
LA-8-14			
LA-8-15			

【０２７６】

ここで、ｔＢｕはｔ－ブチル基、ｎ－Ｂｕはｎ－ブチル基、Ｐｈはフェニル基（－C_6H_5）を表す。

【０２７７】

式（Ｂ）で表される配位子ＬＡは、式（Ａ）で表される配位子ＬＤと同様の方法で容易に合成できる。

【０２７８】

－　配位子Ｘ　－

Ｘは、単座配位子を表し、アシルオキシアニオン、アシルチオアニオン、チオアシルオキシアニオン、チオアシルチオアニオン、アシルアミノオキシアニオン、チオカルバメートアニオン、ジチオカルバメートアニオン、チオカルボネートアニオン、ジチオカルボネートアニオン、トリチオカルボネートアニオン、アシルアニオン、チオシアネートアニオン、イソチオシアネートアニオン、シアネートアニオン、イソシアネートアニオン、シアノアニオン、アルキルチオアニオン、アリールチオアニオン、アルコキシアニオンおよびアリールオキシアニオンからなる群から選択されるアニオンもしくはこれらの基で配位する単座配位子、またはハロゲン原子、シアノ、カルボニル、ジアルキルケトン、カルボンアミド、チオカルボンアミド及びチオ尿素からなるアニオン、原子もしくは化合物（アニオンに水素原子が置換された化合物を含む）の群より選ばれる単座配位子が挙げられる。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。

【０２７９】

本発明においては、Ｘはシアネートアニオン、イソシアネートアニオン、チオシアネートアニオン、イソチオシアネートアニオン、セレノシアネートアニオン、イソセレノシアネートアニオンが好ましく、イソシアネートアニオン、イソチオシアネートアニオン、イソセレノシアネートアニオンがより好ましく、イソチオシアネートアニオンが特に好ましい。

【０２８０】

－　金属原子Ｍ　－

Ｍは金属錯体色素の中心金属であり、式（Ｉ）においては、ＲｕまたはＯｓを表すが、本発明においてはＲｕが好ましい。

【０２８１】

－　電荷中和対イオンＣＩ　－

式（Ｉ）中のＣＩは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。一般に、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、金属錯体色素中の金属、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、式（Ｉ）で表される金属錯体色素は解離して負電荷を持ってもよい。この場合、式（Ｉ）で表される金属錯体色素全体の電荷はＣＩにより電気的に中性とされる。

【０２８２】

対イオンＣＩが正の対イオンの場合、例えば、対イオンＣＩは、無機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）、ホスホニウムイオン（例えばテトラアルキルホスホニウムイオン、アルキルトリフェニルホスホニウムイオン等）、アルカリ金属イオンまたはプロトンである。

【０２８３】

対イオンＣＩが負の対イオンの場合、例えば、対イオンＣＩは、無機陰イオンでも有機陰イオンでもよい。例えば、ハロゲン陰イオン（例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）、置換アリールスルホン酸イオン（例えばｐ－トルエンスルホン酸イオン、ｐ－クロロベンゼンスルホン酸イオン等）、アリールジスルホン酸イオン（例えば１，３－ベンゼンジスルホン酸イオン、１，５－ナフタレンジスルホン

酸イオン、２，６－ナフタレンジスルホン酸イオン等）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン等）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。さらに電荷均衡対イオンとして、イオン性ポリマーあるいは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（ＩＩＩ）等）も使用可能である。

本発明において、ＣＩは無機又は有機のアンモニウムイオン、特にテトラブチルアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、プロトンが好ましい。

【０２８４】

－　ｍ１～ｍ３　－

式（Ｉ）中のｍ１は１または２を表し、１が好ましい。

式（Ｉ）中のｍ２は１を表す。

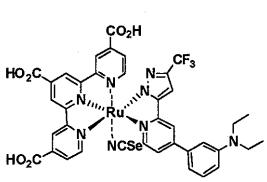
式（Ｉ）中のｍ３は０または１を表し、０が好ましい。

【０２８５】

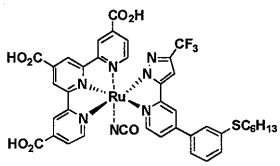
以下に、本発明の金属錯体色素の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記構造において、式（Ｉ）におけるＣＩはプロトンとして標記したが、テトラブチルアンモニウムイオン（$^{+}NBu_4$）や、ナトリウムイオン等でもよい。

【０２８６】

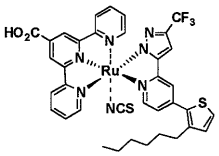
【化４５】



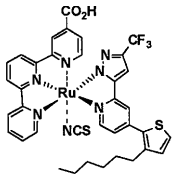
D-1



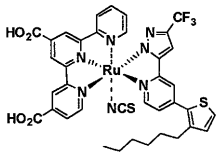
D-2



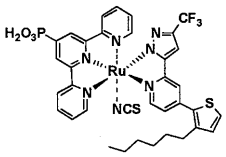
D-3



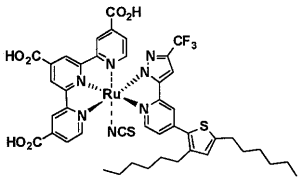
D-4



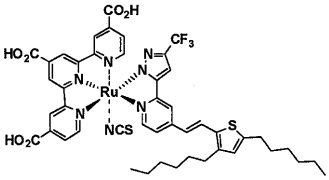
D-5



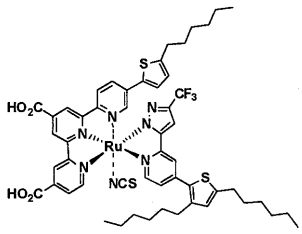
D-6



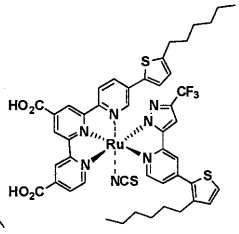
D-7



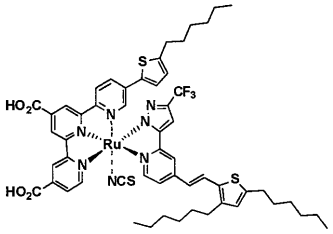
D-8



D-9



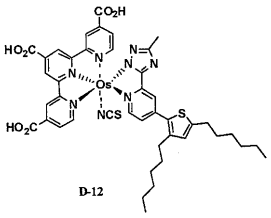
D-10

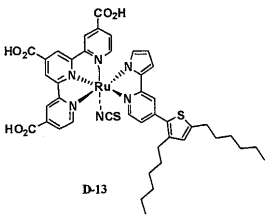


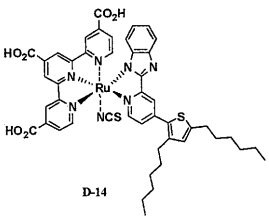
D-11

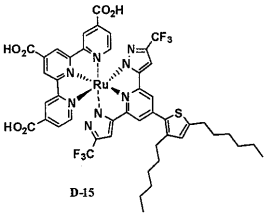
【０２８７】

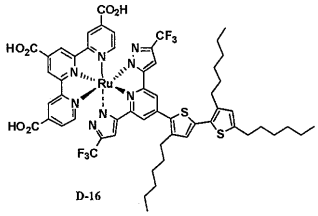
【化４６】

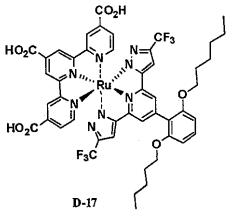

D-12

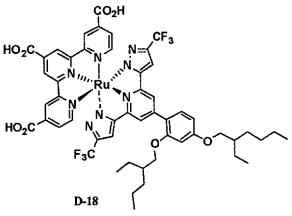

D-13

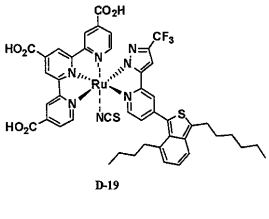

D-14

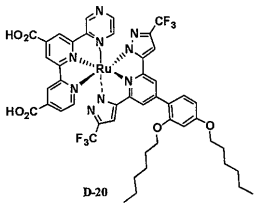

D-15

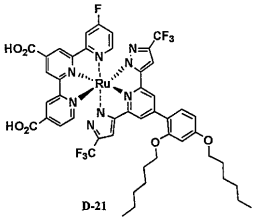

D-16


D-17


D-18

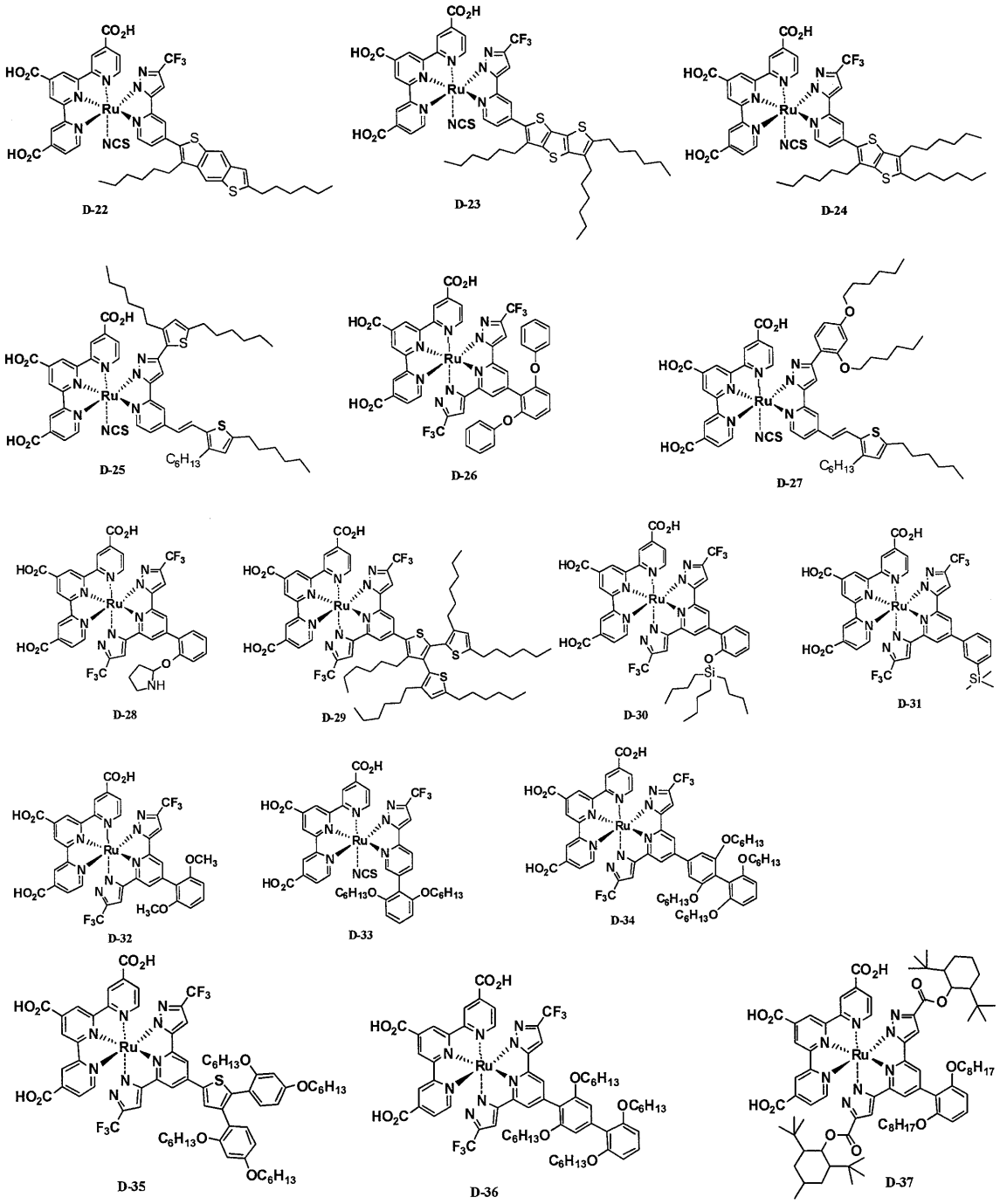

D-19


D-20


D-21

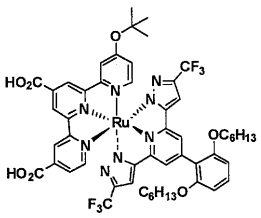
【０２８８】

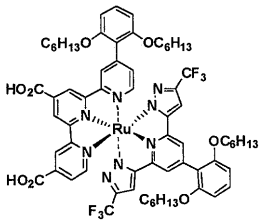
【化４７】

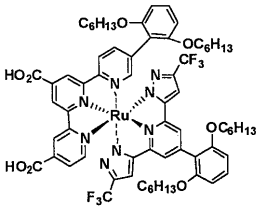


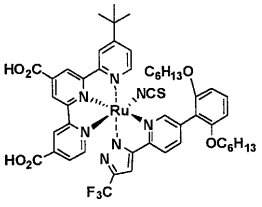
【０２８９】

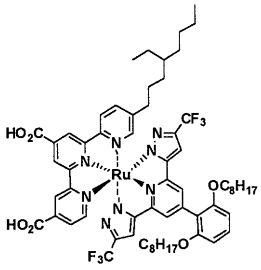
【化４８】

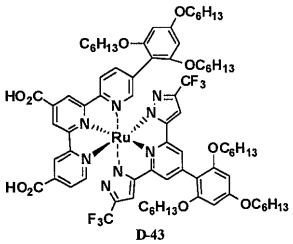

D-38

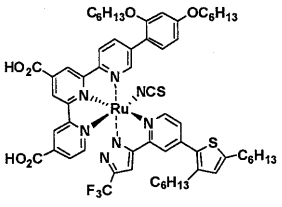

D-39

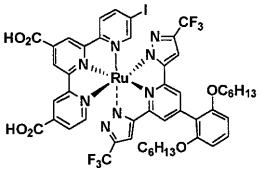

D-40

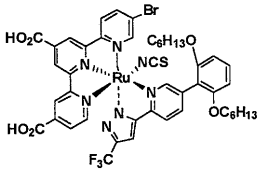

D-41

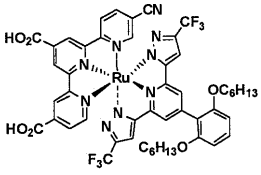

D-42

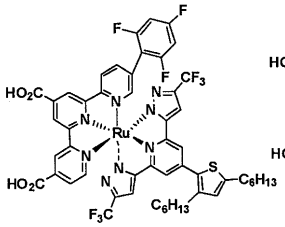

D-43

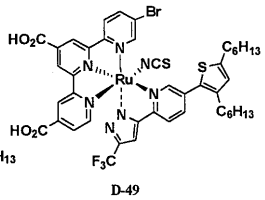

D-44

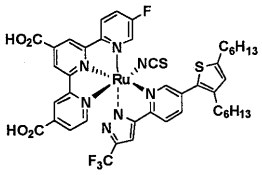

D-45

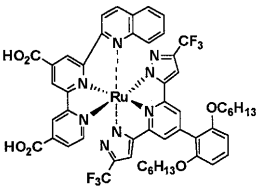

D-46

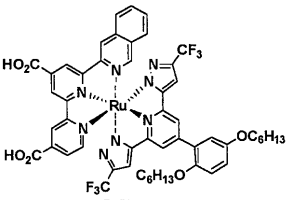

D-47

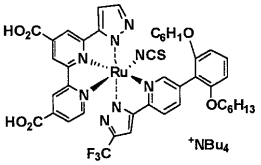

D-48


D-49


D-50

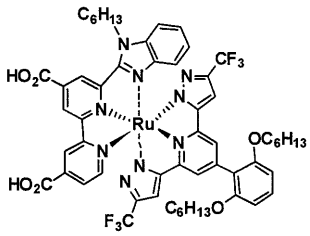

D-51


D-52

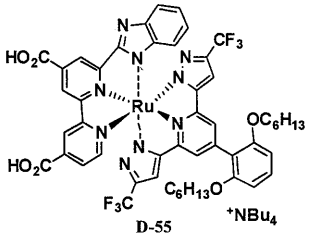

D-53

【０２９０】

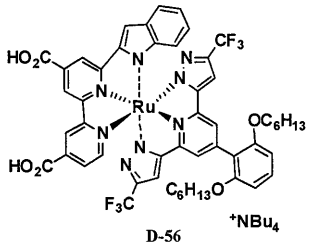
【化４９】



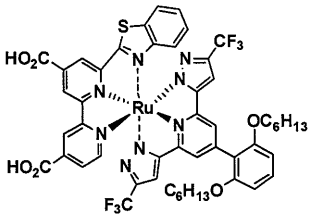
D-54



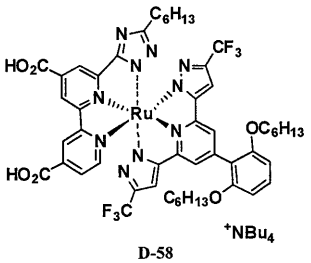
D-55



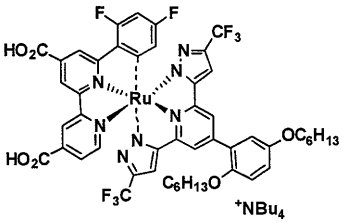
D-56



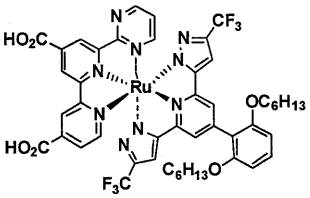
D-57



D-58



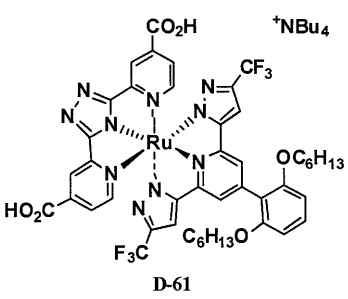
D-59

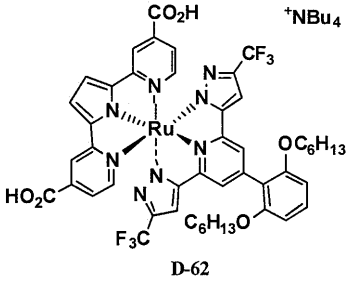


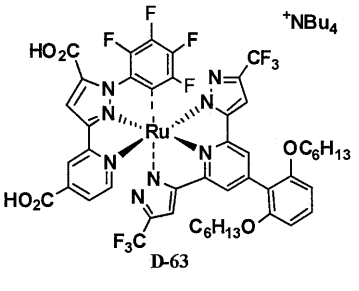
D-60

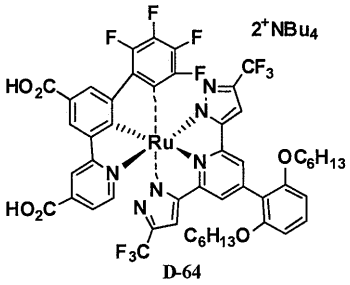
【０２９１】

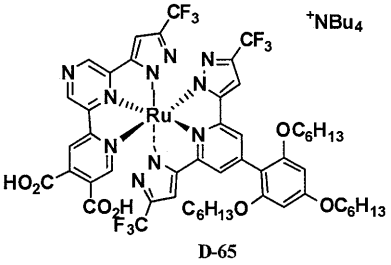
【化５０】

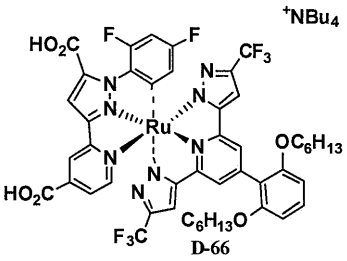

D-61

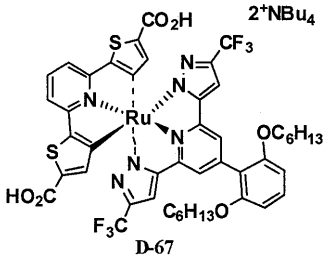

D-62

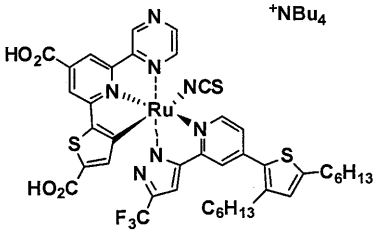

D-63

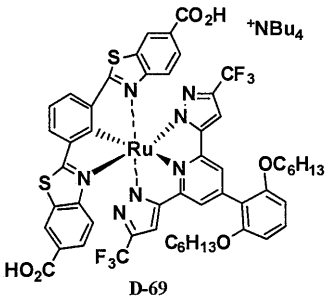

D-64

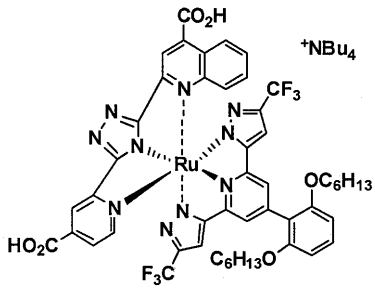

D-65

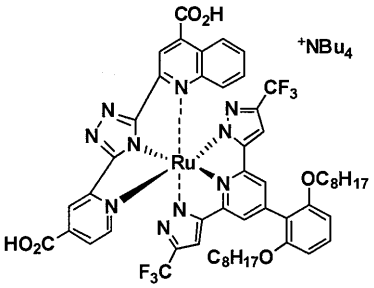

D-66


D-67


D-68

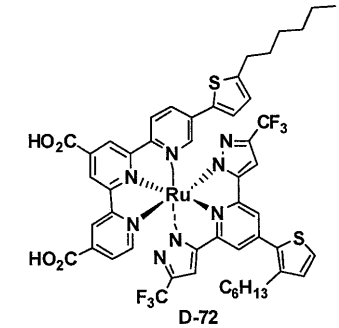

D-69

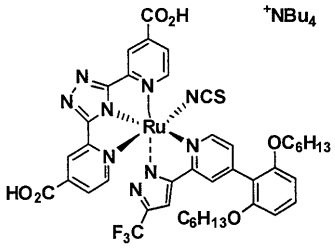

D-70

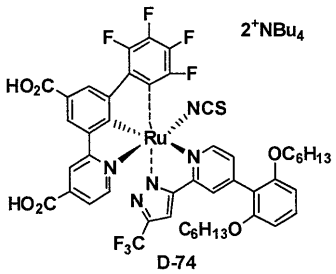

D-71

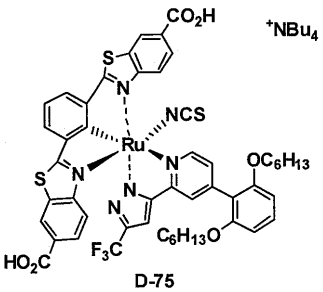
【０２９２】

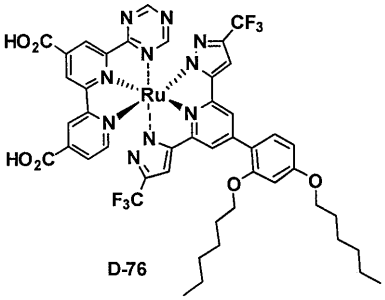
【化５１】

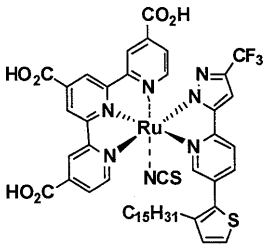

D-72

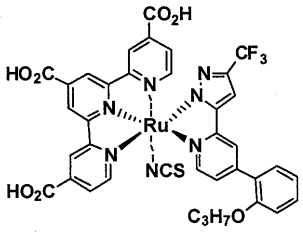

D-73

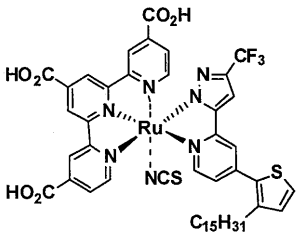

D-74

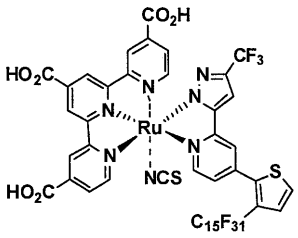

D-75

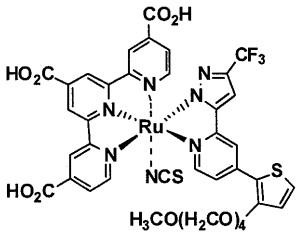

D-76

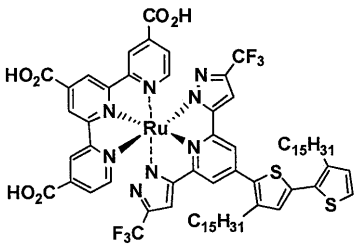

D-77

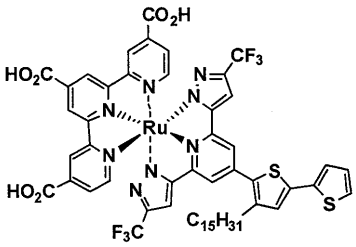

D-78


D-79


D-80

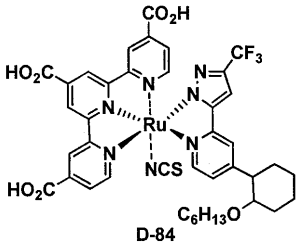

D-81

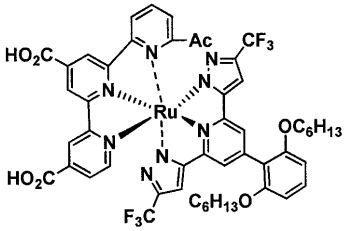

D-82

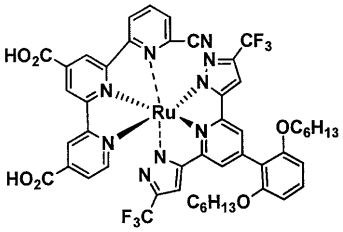

D-83

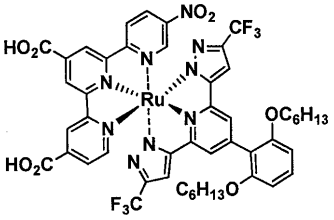
【０２９３】

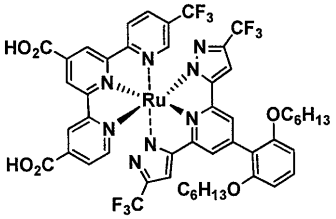
【化５２】

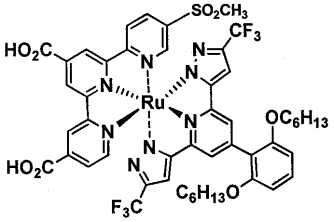

D-84

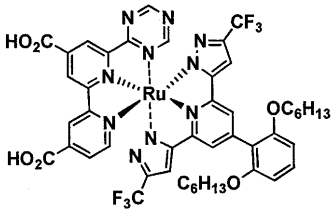

D-85

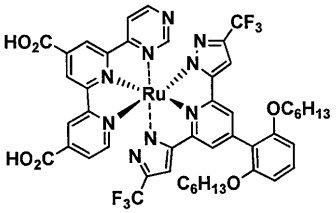

D-86

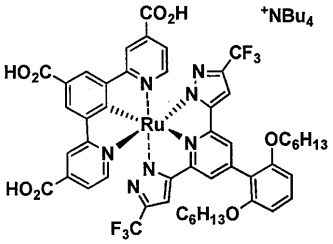

D-87

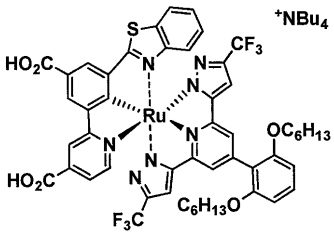

D-88

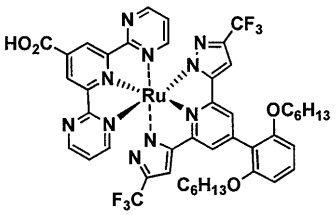

D-89

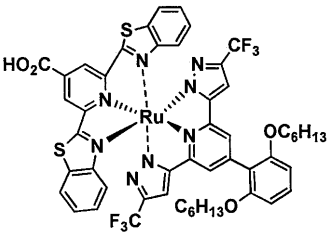

D-90

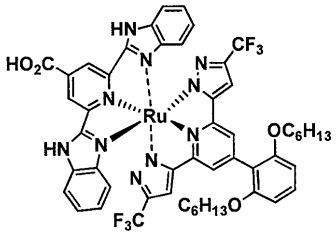

D-91

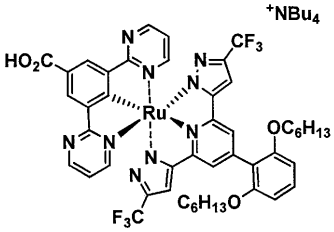

D-92

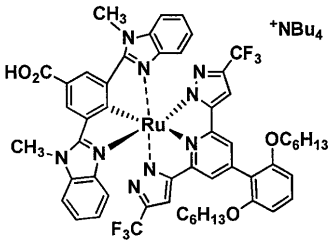

D-93

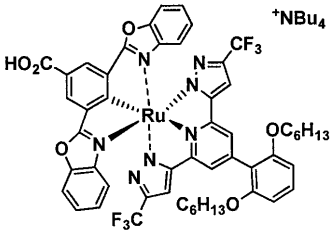

D-94


D-95


D-96


D-97


D-98


D-99

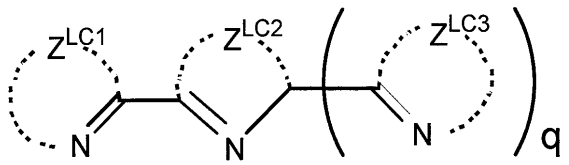
【０２９４】

ここで、Ｂｕはブチル基、^{t}Ｂｕはｔ－ブチル基をそれぞれ表す。

本発明の金属錯体色素は、特開２００１－２９１５３４号公報や当該公報に引用された方法に準じた方法、非特許文献１のＣｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．，２００９，５８４４－５８４６に記載の方法に準じた方法で容易に合成することができる。

【０２９５】
本発明の金属錯体色素は、溶液における極大吸収波長が、好ましくは３００～１０００ｎｍの範囲であり、より好ましくは３５０～９５０ｎｍの範囲であり、特に好ましくは３７０～９００ｎｍの範囲である。
【０２９６】
本発明においては、本発明の金属錯体色素と他の色素を併用してもよい。
併用する色素としては、特許第３７３１７５２号、特公表２００２－５１２７２９号、特開２００１－５９０６２号、特開２００１－６７６０号、特許第３４３０２５４号、特開２００３－２１２８５１号、国際公開第２００７／９１５２５号パンフレット、特開２００１－２９１５３４号、特願２０１０－１２７３０８号の各公報もしくは明細書などに開示のＲｕ錯体色素、特開平１１－２１４７３０号、特開２０１２－１４４６８８号、特開２０１２－８４５０３号等の各公報に記載のスクアリリウムシアニン色素、特開２００４－０６３２７４号、特開２００５－１２３０３３号、特開２００７－２８７６９４号、特開２００８－７１６４８号、特開２００７－２８７６９４号、国際公開第２００７／１１９５２５号パンフレットの各公報もしくは明細書に記載の有機色素、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，４９，１～５（２０１０）などに記載のポルフィリン色素、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，４６，８３５８（２００７）などに記載のフタロシアニン色素が挙げられる。併用する色素として好ましくは、Ｒｕ錯体色素、スクアリリウムシアニン色素、または有機色素が挙げられる。
【０２９７】
本発明の金属錯体色素と他の色素を併用する場合、本発明の金属錯体色素の質量／他の色素の質量の比は、９５／５～１０／９０が好ましく、９５／５～５０／５０がより好ましく、９５／５～６０／４０がさらに好ましく、９５／５～６５／３５が特に好ましく、９５／５～７０／３０が最も好ましい。
【０２９８】
［光電変換素子および色素増感太陽電池］
本発明の光電変換素子（例えば光電変換素子１０）および色素増感太陽電池（例えば光電気化学電池２０、５０）においては、少なくとも上記の本発明の金属錯体色素を使用する。
本発明の光電変換素子は、例えば、図１に示すように、光電変換素子１０は、導電性支持体１、色素（金属錯体色素）２１により増感した半導体微粒子を含む感光体層２、正孔輸送層である電荷移動体層３および対極４からなる。ここで本発明においては、半導体微粒子２２に、色素（金属錯体色素）２１とともに、共吸着剤が吸着されていることが好ましい。感光体層２を設置した導電性支持体１は光電変換素子１０において作用電極として機能する。本実施形態においては、この光電変換素子１０を外部回路６で動作手段Ｍに仕事をさせる電池用途に使用できるようにした色素増感太陽電池を利用したシステム１００として示している。
【０２９９】
本実施形態において受光電極５は、導電性支持体１、および色素（金属錯体色素）２１の吸着した半導体微粒子２２を含む感光体層２よりなる。本実施形態においては受光電極５に電解質を含みうるものとして示しているが、必ずしも電解質を含まなくてもよい。感光体層２は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。少なくとも一層の感光体層中の色素（金属錯体色素）２１は、一種類でも多種の混合でもよいが、そのうちの少なくとも１種は、上述した本発明の金属錯体色素を用いる。感光体層２に入射した光は色素（金属錯体色素）２１を励起する。励起された色素はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素（金属錯体色素）２１から半導体微粒子２２の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体１に到達する。このとき色素（金属錯体色素）２１は酸化体となっているが、電極上の電子が外部回路６で仕事をしながら、対極４を経由して、色素（金属錯体色素）２１の酸化体が存在（好ましくはこの酸化体とともに共存する電解質が存在）する感光体層２に戻ることで太陽電池として働く。

【０３００】
－　電荷移動体層　－
本発明の光電変換素子に用いられる電荷移動体層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層であり、受光電極と対極（対向電極）との間に設けられる。代表的な例としては、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体電解質、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリクスに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対を含有する溶融塩などが挙げられる。電荷移動の効率を高めるためには液体電解質が好ましい。液体電解質の溶媒はニトリル化合物、エーテル化合物、エステル化合物等が用いられるが、ニトリル化合物が好ましく、アセトニトリル、メトキシプロピオニトリルが特に好ましい。
【０３０１】
酸化還元対として、例えばヨウ素とヨウ化物（ヨウ化物塩、ヨウ化イオン性液体が好ましく、ヨウ化リチウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化メチルプロピルイミダゾリウムが好ましい）との組み合わせ、アルキルビオローゲン（例えばメチルビオローゲンクロリド、ヘキシルビオローゲンブロミド、ベンジルビオローゲンテトラフルオロボレート）とその還元体との組み合わせ、ポリヒドロキシベンゼン類（例えばハイドロキノン、ナフトハイドロキノン等）とその酸化体との組み合わせ、２価と３価の鉄錯体の組み合せ（例えば赤血塩と黄血塩の組み合せ）、２価と３価のコバルト錯体の組み合わせ等が挙げられる。これらのうちヨウ素とヨウ化物との組み合わせ、２価と３価のコバルト錯体の組み合わせが好ましい。
【０３０２】
酸化還元対は、電子のキャリアになるので、好ましい濃度としては合計で０．０１モル／１以上であり、より好ましくは０．１モル／１であり、特に好ましくは０．３モル／１以上である。この場合の上限には特に制限はないが、通常５モル／１程度である。
【０３０３】
前記コバルト錯体は、なかでも式（ＣＣ）で表される錯体が好ましい。
【０３０４】
Ｃｏ（ＬＬ）ｍａ（Ｘ）ｍｂ・ＣＩ　　式（ＣＣ）
【０３０５】
式（ＣＣ）において、ＬＬは２座または３座の配位子を表す。Ｘは１座の配位子を表す。ｍａは０～３の整数を表す。ｍｂは０～６の整数を表す。ＣＩは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。
【０３０６】
ＣＩは前記式（Ｉ）におけるＣＩが挙げられる。
ＬＬは下記式（ＬＣ）で表される配位子が好ましい。
【０３０７】
【化５３】



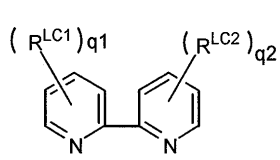
式（ＬＣ）

【０３０８】
式（ＬＣ）において、Z^{LC1}、Z^{LC2}およびZ^{LC3}は各々独立に、５または６員環を形成しうる原子群を表す。Z^{LC1}、Z^{LC2}およびZ^{LC3}は置換基を有していてもよく、置換基を介して隣接する環と閉環していてもよい。ｑは０または１を表す。該置換基としては、後述の置換基Ｔが挙げられる。
【０３０９】
Ｘはハロゲンイオンであることが好ましい。
【０３１０】
上記式（ＬＣ）で表される配位子は、下記式（ＬＣ－１）～（ＬＣ－３）で表される配

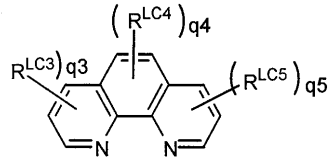
位子がより好ましい。

【０３１１】

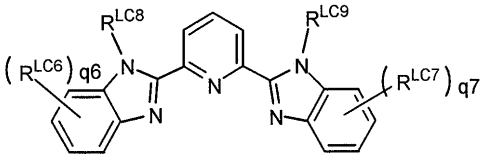
【化５４】



式（ＬＣ－１）



式（ＬＣ－２）



式（ＬＣ－３）

【０３１２】

Ｒ^{ＬＣ１}～Ｒ^{ＬＣ９}は置換基を表す。ｑ１、ｑ２、ｑ６およびｑ７は各々独立に、０～４の整数を表す。ｑ３およびｑ５は各々独立に、０～３の整数を表す。ｑ４は０～２の整数を表す。

【０３１３】

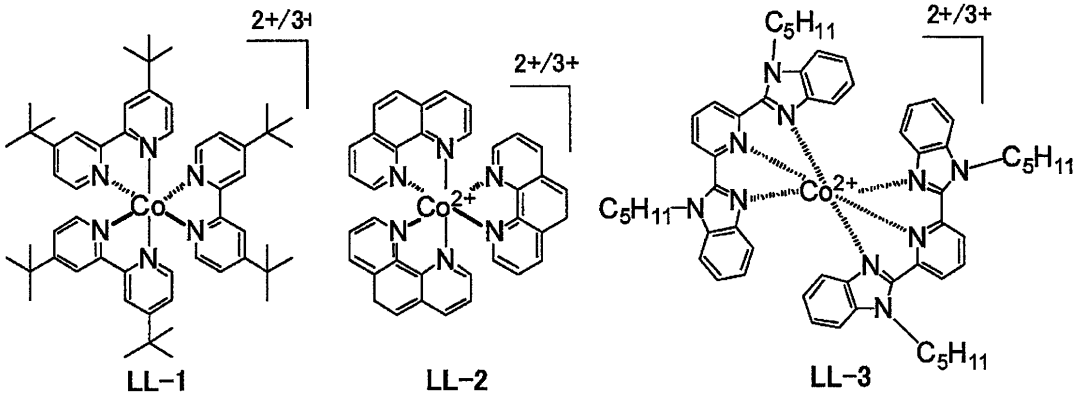
式（ＬＣ－１）～（ＬＣ－３）において、Ｒ^{ＬＣ１}～Ｒ^{ＬＣ９}の置換基としては例えば、脂肪族基、芳香族基、複素環基等が挙げられる。置換基の具体的な例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環等を挙げることができる。好ましい例としては、アルキル基（例えばメチル、エチル、ｎ－ブチル、ｎ－ヘキシル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ドデシル、シクロヘキシル、ベンジル等）、アリール基（例えばフェニル、トリル、ナフチル等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ｎ－ブチルチオ、ｎ－ヘキシルチオ、２－エチルヘキシルチオ等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフトキシ等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等）、ヘテロ環基（例えば、２－チエニル、２－フリル等）を挙げることができる。

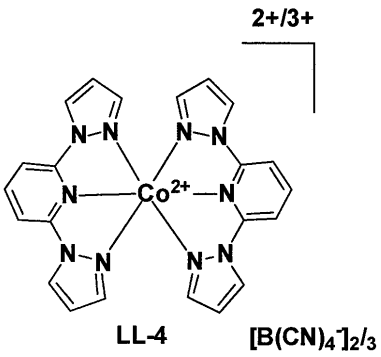
【０３１４】

式（ＬＣ）で表されるコバルト錯体の具体例としては、例えば以下の錯体が挙げられる。

【０３１５】

【化５５】





【０３１６】

電解質として、ヨウ素とヨウ化物との組み合せを用いる場合、５員環または６員環の含窒素芳香族カチオンのヨウ素塩をさらに併用するのが好ましい。特に、式（Ａ）で表される配位子がヨウ素塩でない場合は、再公表ＷＯ９５／１８４５６号公報、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。

【０３１７】

液体電解質等の代わりにｐ型半導体あるいはホール輸送材料などの固体電荷輸送系を用いても良い。固体電荷輸送層として有機ホール輸送材料を用いても良い。

【０３１８】

－　共吸着剤　－

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

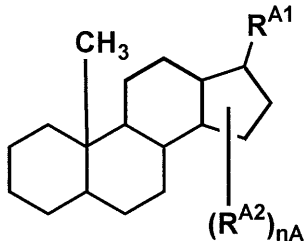
ステロイド骨格を有する化合物として、コール酸、グリココール酸、ケノデオキシコール酸、ヒオコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸、ウルソデオキシコール酸等が挙げられる。好ましくはコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸であり、さらに好ましくはケノデオキシコール酸である。

【０３１９】

好ましい共吸着剤は、下記式（ＣＡ）で表される化合物である。

【０３２０】

【化５６】



式（ＣＡ）

【０３２１】

式中、R^{A1}は酸性基を有する置換基を表す。R^{A2}は置換基を表す。ｎＡは０以上の整数を表す。

酸性基は、先に示したものと同義である。

ｎＡは２～４であることが好ましい。

【０３２２】

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

【０３２３】

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

【０３２４】

＜置換基Ｔ＞

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

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

【０３２５】

置換基Ｔとしては、下記のものが挙げられる。

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

ルオキシ基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、２－プロペニルオキシ、４－ブチニルオキシ等）、シクロアルキルオキシ基（好ましくは炭素数３～２０で、例えば、シクロプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ、４－メチルシクロヘキシルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数６～２６で、例えば、フェノキシ、１－ナフチルオキシ、３－メチルフェノキシ、４－メトキシフェノキシ等）、ヘテロ環オキシ基（例えば、イミダゾリルオキシ、ベンゾイミダゾリルオキシ、チアゾリルオキシ、ベンゾチアゾリルオキシ、トリアジニルオキシ、プリニルオキシ）、

【０３２６】

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

【０３２７】

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

【０３２８】

シリル基（好ましくは炭素数１～２０で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリールオキシが置換したシリル基が好ましく、例えば、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジエチルベンジルシリル、ジメチルフェニルシリル等）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリールオキシが置換したシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリエチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシ、ジエチルベンジルシリルオキシ、ジメチルフェニルシリルオキシ等）、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ

素原子等）、カルボキシル基、スルホ基、ホスホニル基、ホスホリル基、ホウ酸基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、上記アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基またはシアノ基が挙げられる。

【０３２９】

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

【０３３０】

＜＜光電変換素子および色素増感太陽電池＞＞

本発明において光電変換素子および色素増感太陽電池に用いられる材料および各部材の作成方法については、光電変換素子や色素増感太陽電池で行われている通常の方法で作成でき、例えば米国特許第４，９２７，７２１号明細書、米国特許第４，６８４，５３７号明細書、米国特許第５，０８４３，６５号明細書、米国特許第５，３５０，６４４号明細書、米国特許第５，４６３，０５７号明細書、米国特許第５，５２５，４４０号明細書、特開平７－２４９７９０号公報、特開２００４－２２０９７４号公報、特開２００８－１３５１９７号公報を参照することができる。

以下、主たる材料または部材について概略を説明する。

【０３３１】

導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電膜層を有するガラスもしくはプラスチックの支持体であるのが好ましい。支持体としては、ガラスおよびプラスチックの他、セラミック（特開２００５－１３５９０２号公報）、導電性樹脂（特開２００１－１６０４２５号公報）を用いてもよい。支持体上には、表面に光マネージメント機能を施してもよく、例えば、特開２００３－１２３８５９号公報に記載の高屈折膜および低屈性率の酸化物膜を交互に積層した反射防止膜、特開２００２－２６０７４６号公報に記載のライトガイド機能が挙げられる。

【０３３２】

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

【０３３３】

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。透明導電性支持体としては、ガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。このときの導電性の金属酸化物の塗布量は、ガラスもしくはプラスチックの支持体１ｍ^{2}当たりの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。

【０３３４】

半導体微粒子は、好ましくは金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）またはペロブスカイトの微粒子である。金属のカルコゲニドとしては、好ましくはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、も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。

【０３３５】

チタニアの結晶構造としては、アナターゼ型、ブルッカイト型、または、ルチル型があげられ、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するか、または半導体電極として用いてもよい。

【０３３６】
半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で１次粒子として０．００１～１μｍが好ましく、分散物の平均粒径としては、０．０１～１００μｍであることが好ましい。半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法として、湿式法の他、乾式法、その他の方法が挙げられる。
【０３３７】
透明導電膜と感光体層（半導体微粒子を含む層であり、半導体層または半導体微粒子層とも称す）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ため、短絡防止層を形成することが好ましい。光電極と対極の接触を防ぐために、スペーサーやセパレータを用いることが好ましい。半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。例えば半導体微粒子を支持体上に塗設した状態で、その表面積が投影面積に対して１０倍以上であることが好ましく、１００倍以上であることがより好ましい。この上限には特に制限はないが、通常５０００倍程度である。一般に、半導体微粒子を含有する層の厚みが大きいほど単位面積当たりに担持できる色素の量が増えるため光の吸収効率が高くなるが、発生した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。半導体微粒子を含有する感光体層の好ましい厚みは素子の用途によって異なるが、典型的には０．１～１００μｍである。色素増感太陽電池として用いる場合は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に粒子同士を密着させるために、１００～８００℃の温度で１０分～１０時間焼成してもよい。支持体としてガラスを用いる場合、製膜温度は４００～６０℃が好ましい。
【０３３８】
なお、半導体微粒子の支持体１ｍ^{2}当たりの塗布量は０．５～５００ｇ、さらには５～１００ｇが好ましい。色素の使用量は、全体で、支持体１ｍ^{2}当たり０．０１～１００ミリモルが好ましく、より好ましくは０．１～５０ミリモル、特に好ましくは０．１～１０ミリモルである。この場合、本発明の金属錯体色素の使用量は５モル％以上とすることが好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子１ｇに対して０．００１～１ミリモルが好ましく、より好ましくは０．１～０．５ミリモルである。このような色素量とすることによって、増感効果が十分に得られる。
色素が塩である場合、この色素の対イオンは特に限定されず、例えばアルカリ金属イオンまたは４級アンモニウムイオン等が挙げられる。
【０３３９】
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ピリジン類（例えば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。
【０３４０】
対向電極は、色素増感太陽電池（光電気化学電池）の正極として働くものが好ましい。対向電極は、通常前述の導電性支持体と同義であるが、強度が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。対極の構造としては、集電効果が高い構造が好ましい。感光体層に光が到達するためには、前述の導電性支持体と対向電極との少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の色素増感太陽電池においては、導電性支持体が透明であって太陽光を支持体側から入射させるのが好ましい。この場合、対向電極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。色素増感太陽電池の対向電極としては、金属もしくは導電性の酸化物を蒸着したガラス、またはプラスチックが好ましく、白金を蒸着したガラスが特に好ましい。色素増感太陽電池では、構成物の蒸散を防止するために、電池の側面をポリマーや接着剤等で密封することが好ましい。
【０３４１】
本発明は、特許第４２６０４９４号公報、特開２００４－１４６４２５号公報、特開２０００－３４０２６９号公報、特開２００２－２８９２７４号公報、特開２００４－１５

２６１３号公報、特開平９－２７３５２号公報に記載の光電変換素子、色素増感太陽電池に適用することができる。また、特開２００４-１５２６１３号公報、特開２０００-９０９８９号公報、特開２００３－２１７６８８号公報、特開２００２－３６７６８６号公報、特開２００３－３２３８１８号公報、特開２００１－４３９０７号公報、特開２０００－３４０２６９号公報、特開２００５－８５５００号公報、特開２００４－２７３２７２号公報、特開２０００－３２３１９０号公報、特開２０００－２２８２３４号公報、特開２００１－２６６９６３号公報、特開２００１－１８５２４４号公報、特表２００１－５２５１０８号公報験、特開２００１－２０３３７７号公報、特開２０００－１００４８３号公報、特開２００１－２１０３９０号公報、特開２００２－２８０５８７号公報、特開２００１－２７３９３７号公報、特開２０００－２８５９７７号公報、特開２００１－３２００６８号公報等に記載の光電変換素子、色素増感太陽電池に適用することができる。

【０３４２】

＜＜色素溶液、それを用いた半導体電極および色素増感太陽電池の製造方法＞＞

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

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

このような溶媒としては、特開２００１－２９１５３４号公報に記載の溶媒が挙げられるが特に限定されない。本発明においては有機溶媒が好ましく、さらにアルコール類、アミド類、ニトリル類、アルコール類、炭化水素類、および、これらの２種以上の混合溶媒が好ましい。混用溶媒としては、アルコール類と、アミド類、ニトリル類、アルコール類または炭化水素類から選択される溶媒との混合溶媒が好ましい。さらに好ましくはアルコール類とアミド類、アルコール類と炭化水素類の混合溶媒、特に好ましくはアルコール類とアミド類の混合溶媒である。

【０３４３】

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

ここで、本発明の色素溶液は、光電変換素子や色素増感太陽電池を作成する際に、この溶液をこのまま使用できるように、金属錯体色素や共吸着剤が濃度調整されているものが好ましい。本発明においては、本発明の金属錯体色素を０．００１～０．１質量％含有することが好ましい。

【０３４４】

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

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

本発明においては、上記色素溶液を用いて、半導体電極が備える半導体表面に金属錯体色素を担持させてなる色素増感太陽電池用半導体電極が好ましい。

また、上記色素溶液を用いて、半導体電極が備える半導体微粒子表面に金属錯体色素を担持させることにより色素増感太陽電池を製造することが好ましい。

【０３４５】

＜＜配位子に有用な化合物＞＞

前述の式（Ｉ）で表される金属錯体色素において組み込まれる化合物である前記式（Ａ－３）で表される化合物は、配位子として有用である。なかでも前記式（Ａ－４’）または（Ａ－５’）で表される化合物が有用である。

ここで、上記化合物では、配位子である式（Ａ－３）においてAr^1、Ar^2がアニオンを有する芳香族基を表す場合、アニオンはカウンターカチオンとしてプロトンを有する。

また、置換基Ｒとして好ましくは、該配位子に有用な化合物が金属に配位した際に、前記原子Ｇ１と、前記置換基Ｒの連結を通じて最も遠い位置に存在する原子を結ぶ連結鎖の連結鎖数（結合数）のうちの最大の連結鎖数N_Rが、前記金属原子Ｍから前記原子Ｇ１とを結ぶ連結鎖の連結鎖数（結合数）のうちの最小の連結鎖数N_{M-G1}の１／２倍より大きく、さらに好ましくは１倍より大きい。

本発明の式（Ａ－３）で表される化合物は、本発明の金属錯体色素以外の金属錯体色素の配位子としても使用でき、また金属錯体色素以外の錯体の配位子としても使用できる。

【実施例】

【０３４６】

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

【０３４７】

（実施例１）

【０３４８】

＜金属錯体色素の合成（調製）＞

以下に、本発明の金属錯体色素の合成方法（調製方法）を詳しく説明するが、出発物質、色素中間体および合成（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。

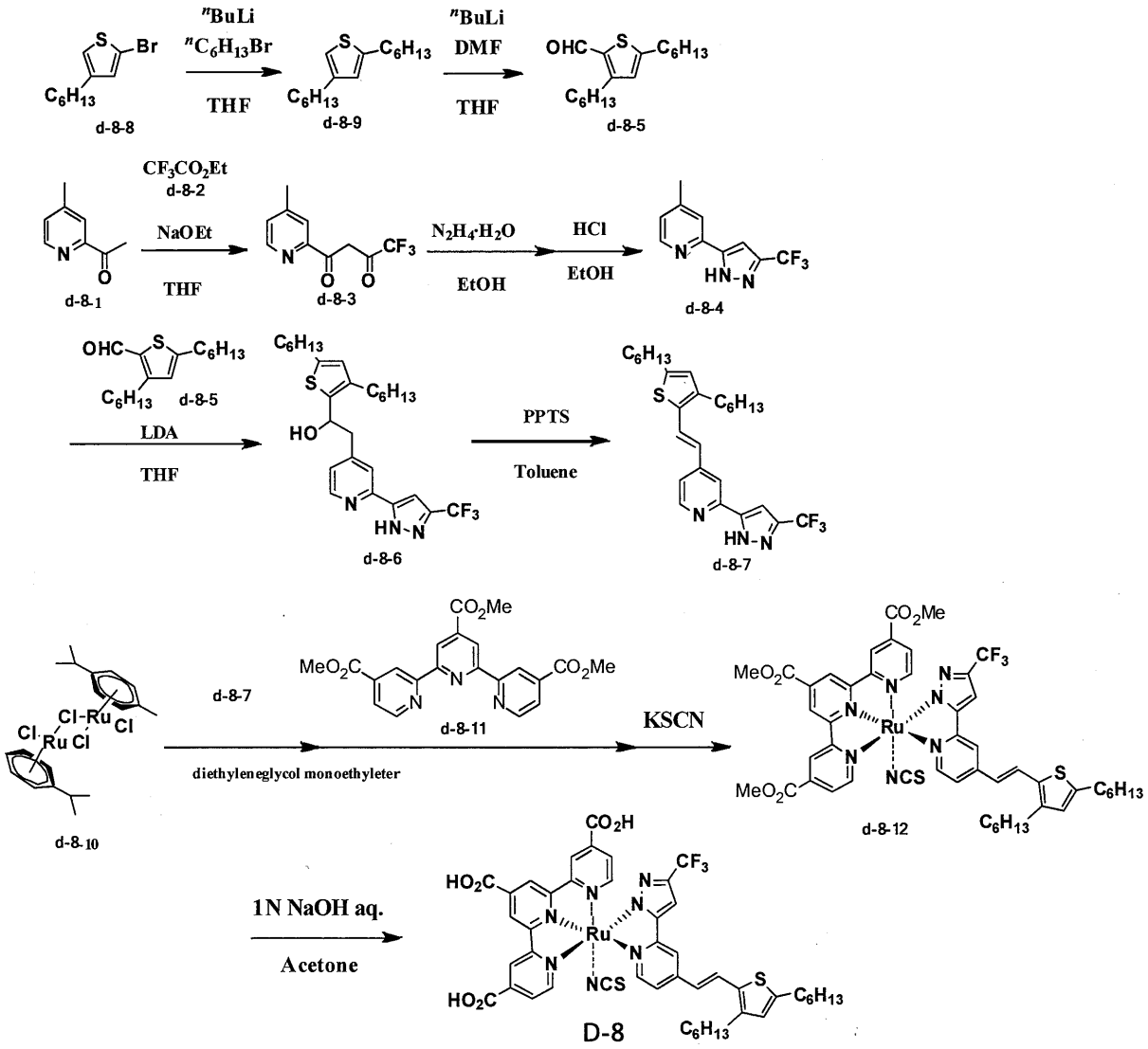
【０３４９】

（例示色素Ｄ－８の調製）

下記のスキームの方法に従って例示色素Ｄ－８を調製した。

【０３５０】

【化５７】



【０３５１】

（ｉ）化合物ｄ－８－９の調製

化合物ｄ－８－８　２５ｇをＴＨＦ（テトラヒドロフラン）２００ｍｌに溶解し、窒素雰囲気下、－７８℃で撹拌しながら、１．６Ｍブチルリチウムのヘキサン溶液を１．０５当量添加し１５分撹拌した。その後ｎ－ヘキシルブロミド１．５当量をＴＨＦ５０ｍｌに溶解した溶液を滴下した。０℃に戻した後、塩化アンモニウム水溶液を滴下、分液し、有機層を濃縮し、得られた粗精製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、化合物ｄ－８－９　２５．７ｇを得た。

【０３５２】

（ｉｉ）化合物ｄ－８－５の調製

化合物ｄ－８－９　２５ｇをＴＨＦ（テトラヒドロフラン）２００ｍｌに溶解し、窒素雰囲気下、－１５℃で撹拌しながら、１．６Ｍブチルリチウムのヘキサン溶液を１．０５当量添加し１５分撹拌した。その後ＤＭＦ（Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド）１．２当量を滴下した。０℃に戻した後、塩化アンモニウム水溶液を滴下、分液し、有機層を濃縮し、得られた粗精製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、化合物ｄ－８－５　２４．３ｇを得た。

【０３５３】

（ｉｉｉ）化合物ｄ－８－３の調製

化合物ｄ－８－１（２－アセチル－４－メチルピリジン）２５ｇをＴＨＦ（テトラヒドロフラン）２００ｍｌに溶解し、窒素雰囲気下、０℃で撹拌しながら、ナトリウムエトキ

シド１８．９ｇを添加し１５分攪拌した。その後、化合物ｄ－８－２（トリフルオロ酢酸エチル）２８．９ｇを滴下し、外設７０℃で２０時間攪拌した。室温に戻した後、塩化アンモニウム水溶液を滴下、分液し、有機層を濃縮し、粗精製物ｄ－８－３　５４．２ｇを得た。

【０３５４】

（ｉｖ）化合物ｄ－８－４の調製

化合物ｄ－８－３　５４．２ｇをエタノール２２０ｍｌに溶解し窒素雰囲気下、室温で攪拌しながら、ヒドラジン１水和物５．６ｍｌを添加し、外設９０℃で１時間加熱した。その後、濃塩酸５ｍｌを添加し、１時間攪拌した。濃縮後、重曹水１５０ｍｌと酢酸エチル１５０ｍｌで抽出・分液後、有機層を濃縮した。アセトニトリルで再結晶後、化合物ｄ－８－４　２３．２ｇを得た。

【０３５５】

（ｖ）化合物ｄ－８－６の調製

ジイソプロピルアミン　４．１ｇとテトラヒドロフラン３０ｍｌを窒素雰囲気下、－４０℃で攪拌しながら、１．６Ｍ　ｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液を２３．１ｍｌ滴下した後、２時間攪拌した。その後、化合物ｄ－８－４　４．０ｇを添加し０℃で８０分攪拌した後、化合物ｄ－８－５　３．７３ｇをテトラヒドロフラン１５ｍｌに溶解した溶液を滴下した。その後、０℃で８０分攪拌し、室温で５時間攪拌した。その後塩化アンモニウム溶液を添加し、酢酸エチルで抽出分液した。有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、化合物ｄ－８－６　５．８ｇを得た。

【０３５６】

（ｖｉ）化合物ｄ－８－７の調製

化合物ｄ－８－６　５．０ｇとＰＰＴＳ（ピリジニウムパラトルエンスルホン酸）５．９ｇを、トルエン５０ｍｌに加え、窒素雰囲気下で５時間加熱還流を行った。濃縮後、飽和重曹水及び塩化メチレンで分液を行い、有機層を濃縮した。得られた結晶はメタノール及び塩化メチレンで再結晶後、化合物ｄ－８－７　３．９ｇを得た。

得られた化合物ｄ－８－７の構造はＭＳ（マススペクトル）測定により確認した。

ＭＳ－ＥＳＩ　ｍ／ｚ＝４８８．２（Ｍ－Ｈ）$^{+}$

【０３５７】

（ｖｉｉ）例示色素Ｄ－８の調製

化合物ｄ－８－１０　１．２０ｇ、化合物ｄ－８－７　１．６２ｇ、をジエチレングリコールモノエチルエーテル１５０ｍｌに加え窒素雰囲気下、７０℃で３時間攪拌した後、化合物ｄ－８－１１　１．６３ｇを加え１２０℃で８時間加熱攪拌した。その後チオシアン酸カリウム　１０．７ｇを加え１６０℃で８時間攪拌した。濃縮後、水を加えろ過した。ろ物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、アセトン３０ｍｌと１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液４０ｍｌの混合溶媒に加え、外設４０℃で４時間攪拌した。室温に戻し、トリフルオロメタンスルホン酸水溶液でｐＨを３．５に調整し、析出物をろ過し、粗精製物　３．０ｇを得た。

これをＴＢＡＯＨ（水酸化テトラブチルアンモニウム）と共にメタノール溶液に溶解し、ＳｅｐｈａｄｅｘＬＨ－２０カラムで精製した。主層の分画を回収し濃縮後トリフルオロメタンスルホン酸溶液を加え、ｐＨ３に調整し、析出物をろ過し、例示色素Ｄ－８　２．４ｇを得た。

得られた例示色素Ｄ－８の構造はＭＳ（マススペクトル）測定により確認した。

ＭＳ－ＥＳＩ　ｍ／ｚ＝１０１２．２（Ｍ－Ｈ）$^{+}$

【０３５８】

得られた例示色素Ｄ－８について、３４０μｍｏｌ／Ｌテトラブチルアンモニウムヒドロキシドメタノール溶媒で色素濃度が１７μｍｏｌ／Ｌとなるように調整し、紫外線可視分光光度計（ＵＶ－２４００－ＰＣ、島津製作所）で分光吸収測定を行ったところ、極大吸収波長は５２１ｎｍであった。

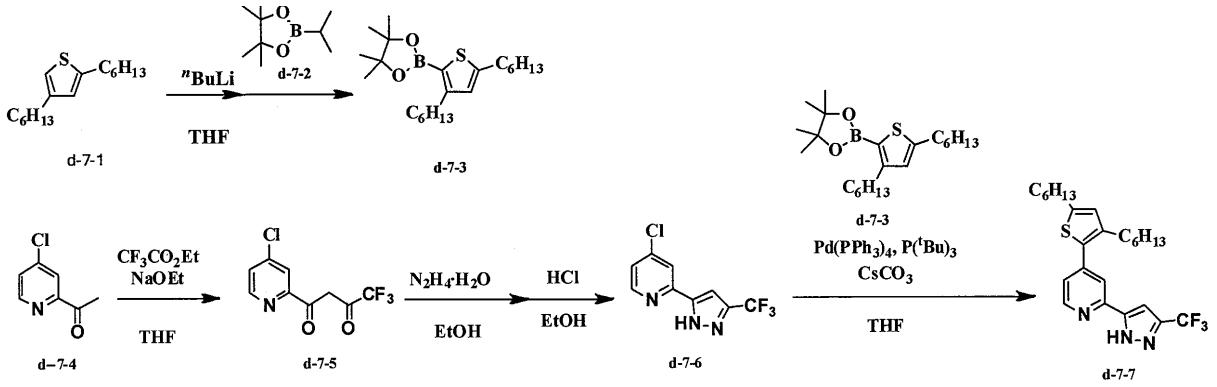
【０３５９】

（例示色素Ｄ－７の調製）

下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－７－７を調製し、以下例示色素Ｄ－８の化合物ｄ－８－７を化合物ｄ－７－７に変更して、例示色素Ｄ－８と同様にして例示色素Ｄ－７を調製した。

【０３６０】

【化５８】



【０３６１】

これらの合成はＣｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｍｕｎｉｃａｔｉｏｎｓ，２００９，５８４４～５８４６頁を参照して合成した。

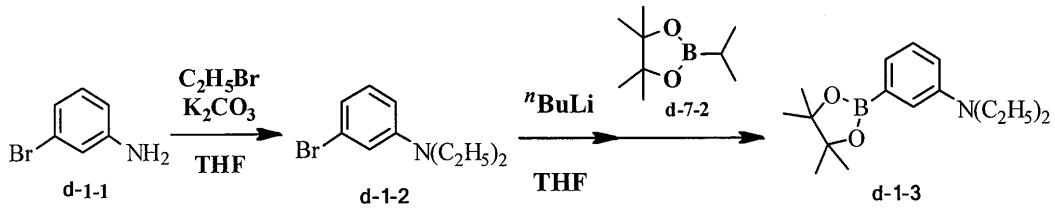
【０３６２】

（例示色素Ｄ－１の調製）

下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－１－３を調製し、以下例示色素Ｄ－７の化合物ｄ－７－３を化合物ｄ－１－３に変更し、さらにチオシアン酸カリウムをセレノシアン酸カリウムに変更し、例示色素Ｄ－７と同様にして例示色素Ｄ－１を調製した。

【０３６３】

【化５９】



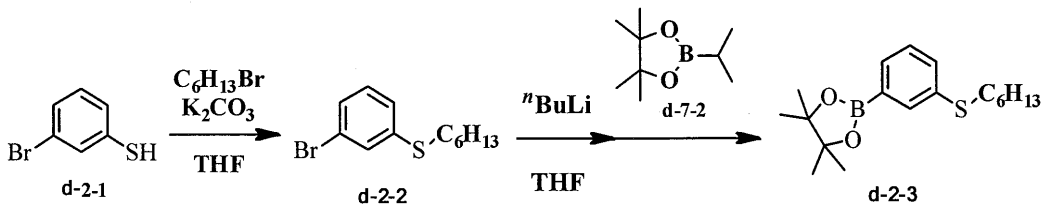
【０３６４】

（例示色素Ｄ－２の調製）

下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－２－３を調製し、以下例示色素Ｄ－７の化合物ｄ－７－３を化合物ｄ－２－３に変更し、さらにチオシアン酸カリウムをシアン酸カリウムに変更し、例示色素Ｄ－７と同様にして例示色素Ｄ－２を調製した。

【０３６５】

【化６０】



【０３６６】

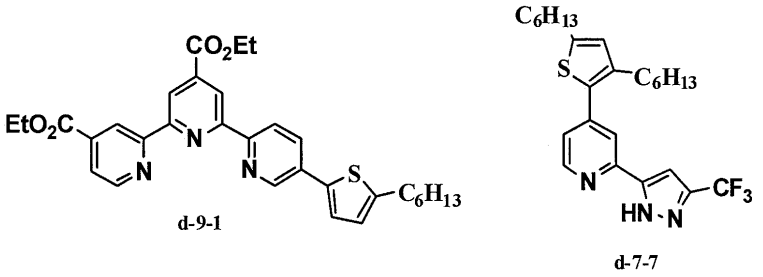
（例示色素Ｄ－９の調製）

例示色素Ｄ－７のときと同様に、化合物ｄ－７－７を調製し、以下例示色素Ｄ－８の化合物ｄ－８－７を化合物ｄ－７－７に変更し、化合物ｄ－８－１１を化合物ｄ－９－１に

変更し、例示色素Ｄ－８と同様にして例示色素Ｄ－９を調製した。

【０３６７】

【化６１】



【０３６８】

化合物ｄ－９－１の合成はＡｎｇｅｗａｎｄｔｅ　Ｃｈｅｍｉｅ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｅｄｉｔｉｏｎ，５０，１～６頁（２０１１）を参照して合成した。

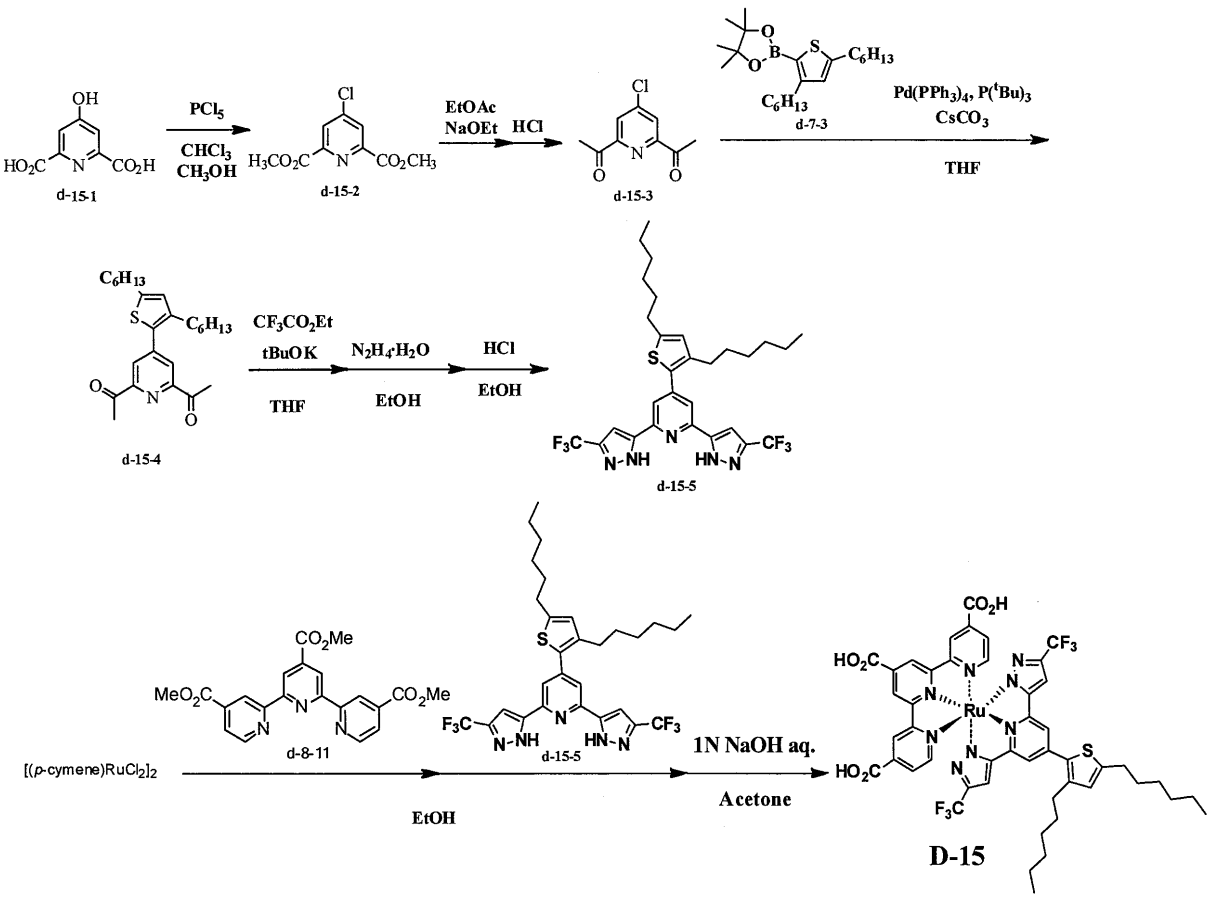
【０３６９】

（例示色素Ｄ－１５の調製）

下記のスキームの方法に従って例示色素Ｄ－１５を調製した。

【０３７０】

【化６２】



【０３７１】

例示色素Ｄ－１５の合成は、Ａｎｇｅｗａｎｄｔｅ　Ｃｈｅｍｉｅ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｅｄｉｔｉｏｎ，５０，２０５４～２０５８頁（２０１１）を参照して合成した。

得られた化合物ｄ－１５－５の構造はＭＳ（マススペクトル）測定により確認した。

ＭＳ－ＥＳＩ　ｍ／ｚ＝５９６．２（Ｍ－Ｈ）$^{+}$

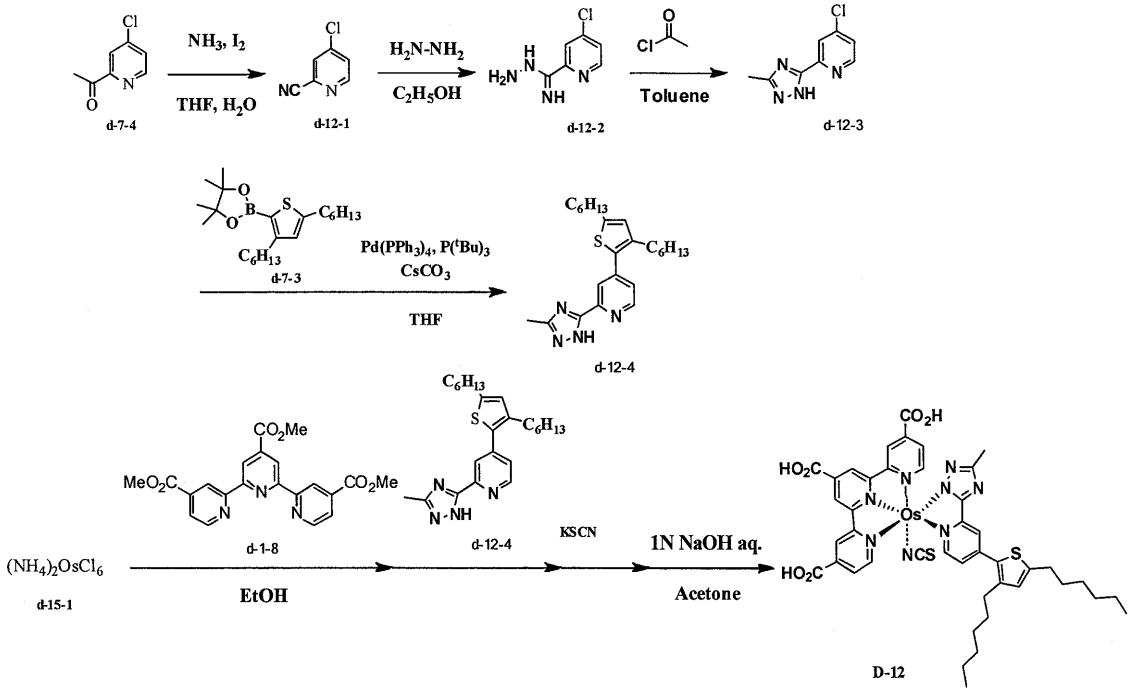
【０３７２】

（例示色素Ｄ－１２の調製）

下記のスキームの方法に従って例示色素Ｄ－１２を調製した。

【０３７３】

【化６３】



【０３７４】

得られた化合物ｄ－１２－４の構造はＭＳ（マススペクトル）測定により確認した。

ＭＳ－ＥＳＩ　ｍ／ｚ＝４０９．３（Ｍ－Ｈ）$^{+}$

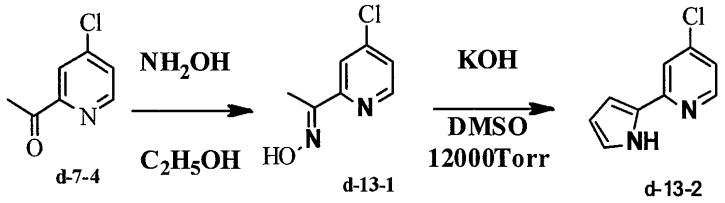
【０３７５】

（例示色素Ｄ－１３の調製）

下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－１３－２を調製し、以下例示色素Ｄ－１２の化合物ｄ－１２－３を化合物ｄ－１３－２に変更し、例示色素Ｄ－１２と同様にして例示色素Ｄ－１３を調製した。

【０３７６】

【化６４】



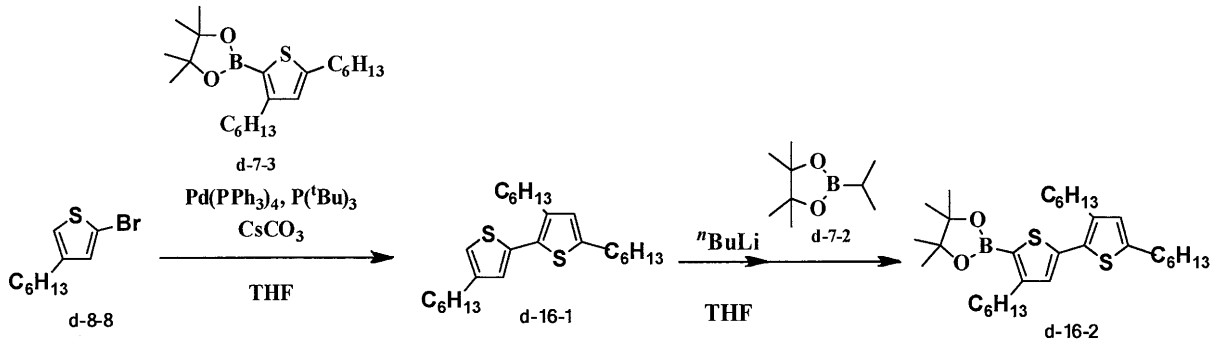
【０３７７】

（例示色素Ｄ－１６の調製）

下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－１６－２を調製し、以下例示色素Ｄ－１５の化合物ｄ－７－３を化合物ｄ－１６－２に変更し、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－１６を調製した。

【０３７８】

【化６５】



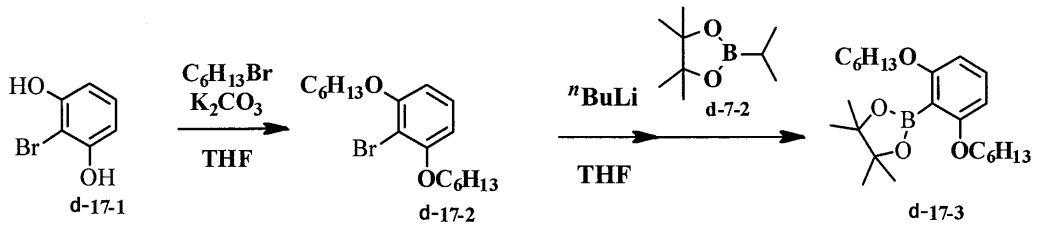
【０３７９】

（例示色素Ｄ－１７の調製）

下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－１７－３を調製し、以下例示色素Ｄ－１５の化合物ｄ－７－３を化合物ｄ－１７－３に変更し、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－１７を調製した。

【０３８０】

【化６６】



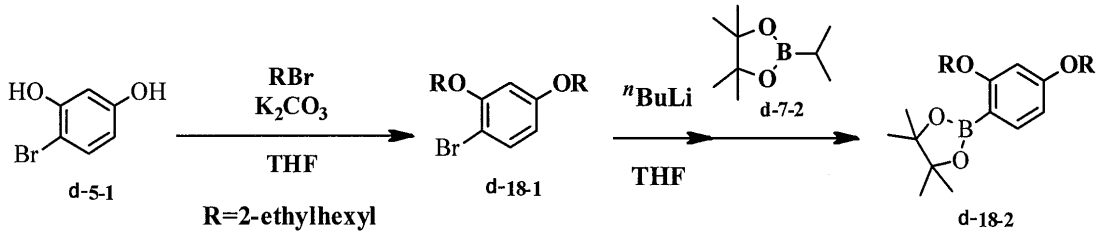
【０３８１】

（例示色素Ｄ－１８の調製）

下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－１８－２を調製し、以下例示色素Ｄ－１５の化合物ｄ－７－３を化合物ｄ－１８－２に変更し、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－１８を調製した。

【０３８２】

【化６７】



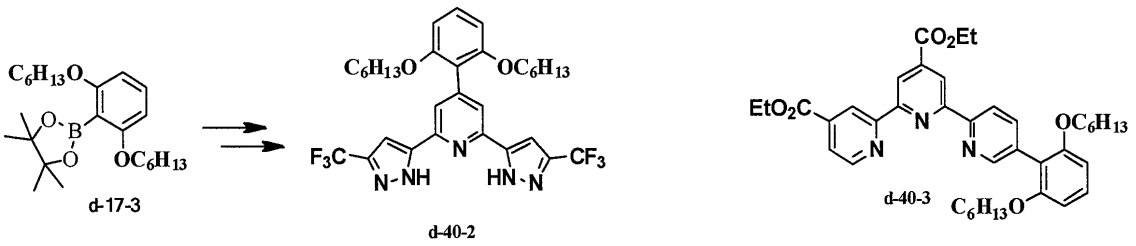
【０３８３】

（例示色素Ｄ－４０の調製）

化合物ｄ－１７－３を用いて化合物ｄ－４０－２を調製し、また化合物ｄ－９－１と同様にして化合物ｄ－１７－３を用いて化合物ｄ－４０－３を調製した。これらを用いて例示色素Ｄ－４０を調製した。

【０３８４】

【化６８】



【０３８５】

得られた化合物ｄ－４０－２の構造はＮＭＲ測定及びＭＳ測定により確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、４００ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）：１２．３（２Ｈ，ｂｒ），７．６１（２Ｈ，ｄ），７．２７（１Ｈ，ｔ）、６．８２（２Ｈ，ｓ）、６．５７（２Ｈ，ｄ）、３．９１（４Ｈ，ｔ）、１．６５（４Ｈ，ｄｔ），１．３０－１．１５（１２Ｈ，ｍ），０．８１（３Ｈ，ｔ）

ＭＳ－ＥＳＩ　ｍ／ｚ＝６２２．３（Ｍ－Ｈ）$^-$

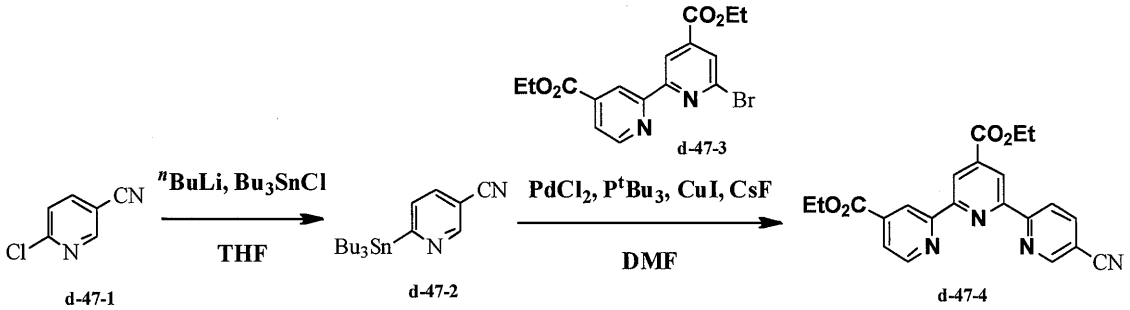
【０３８６】

（例示色素Ｄ－４７の調整）

下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－４７－４を調製し、別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－４７を調製した。

【０３８７】

【化６９】



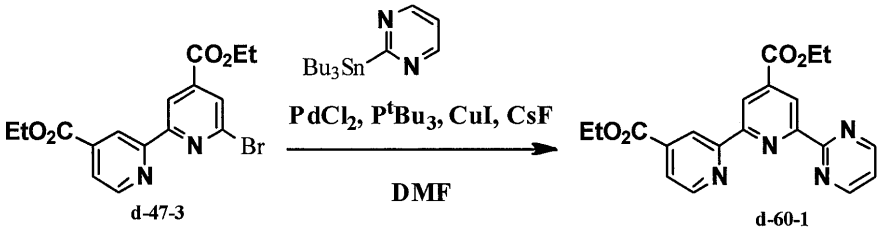
【０３８８】

（例示色素Ｄ－６０の調整）

下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－６０－１を調製し、別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－６０を調製した。

【０３８９】

【化７０】



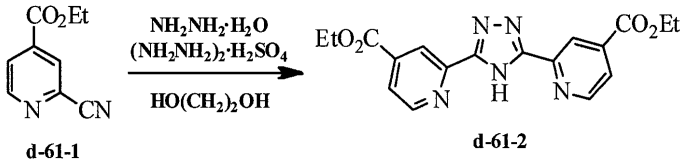
【０３９０】

（例示色素Ｄ－６１の調整）

下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－６１－２を調製し、別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－６１を調製した。

【０３９１】

【化７１】



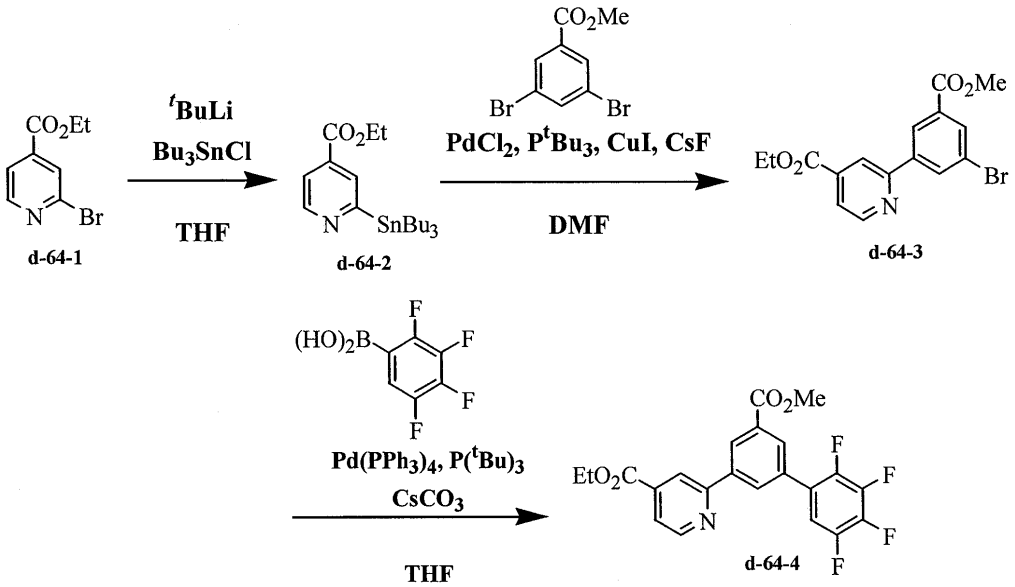
【０３９２】

（例示色素Ｄ－６４の調整）

下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－６４－４を調製し、別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－６４を調製した。

【０３９３】

【化７２】



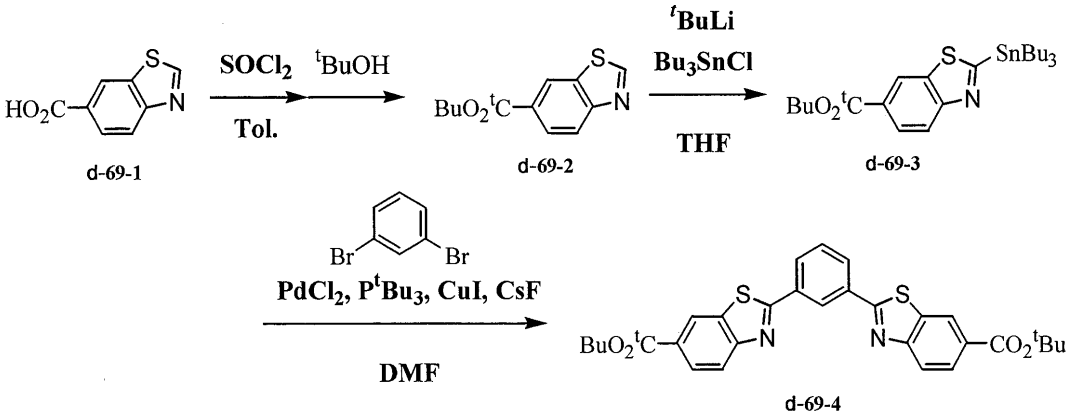
【０３９４】

（例示色素Ｄ－６９の調整）

下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－６９－４を調製し、別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－６９を調製した。

【０３９５】

【化７３】

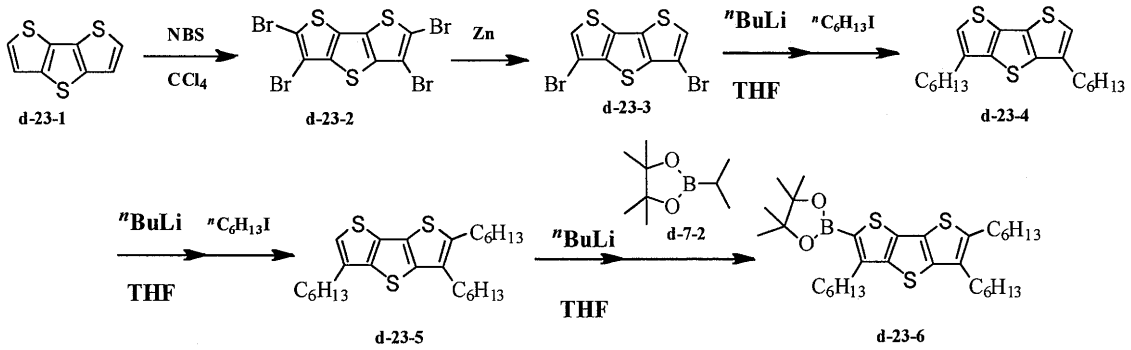


【０３９６】

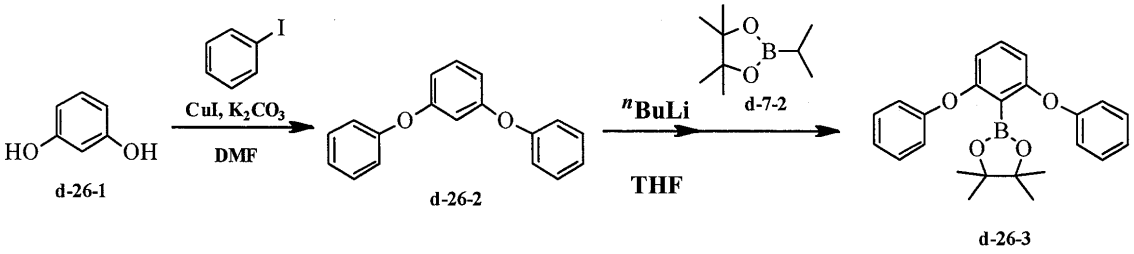
（例示色素Ｄ－３２の調整）

例示色素Ｄ－１７の調製方法で、$C_6H_{13}Br$をCH_3Iに変更することで、例示色素Ｄ－３２を調製した。

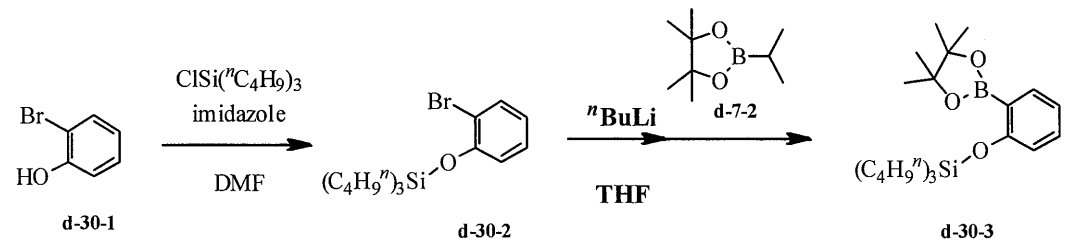
【０３９７】
（例示色素Ｄ－２３の調整）
下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－２３－６を調製し、以下例示色素Ｄ－７の化合物ｄ－７－３を化合物ｄ－２３－６に変更して、例示色素Ｄ－７と同様にして例示色素Ｄ－２３を調製した。
【０３９８】
【化７４】



【０３９９】
（例示色素Ｄ－２６の調整）
下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－２６－３を調製し、以下例示色素Ｄ－１５の化合物ｄ－７－３を化合物ｄ－２６－３に変更して、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－２６を調製した。
【０４００】
【化７５】

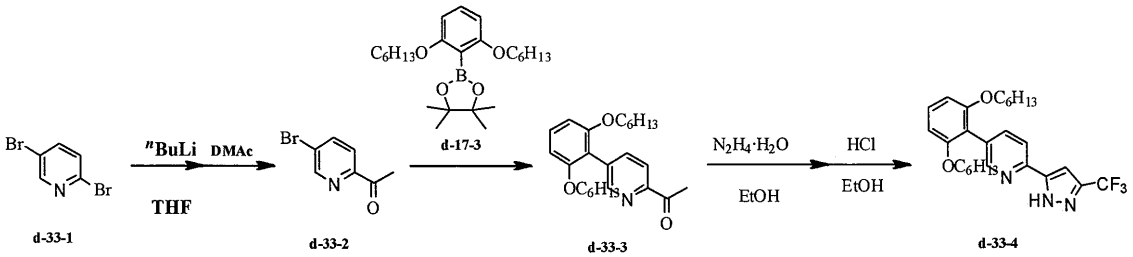


【０４０１】
（例示色素Ｄ－３０の調整）
下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－３０－３を調製し、以下例示色素Ｄ－１５の化合物ｄ－７－３を化合物ｄ－３０－３に変更して、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－３０を調製した。
【０４０２】
【化７６】

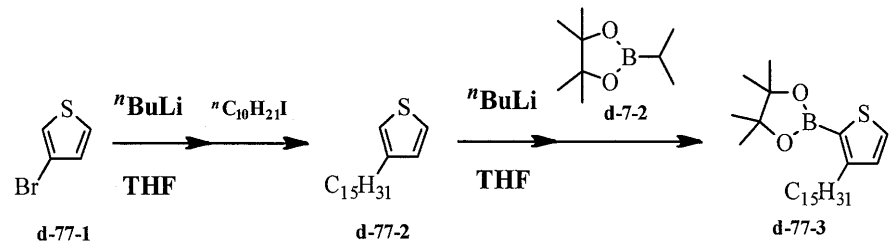


【０４０３】
（例示色素Ｄ－３３の調整）
下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－３３－４を調製し、以下例示色素Ｄ－７の化合物ｄ－１７－３を化合物ｄ－３３－４に変更して、例示色素Ｄ－７同様にして例示色素Ｄ－３３を調製した。

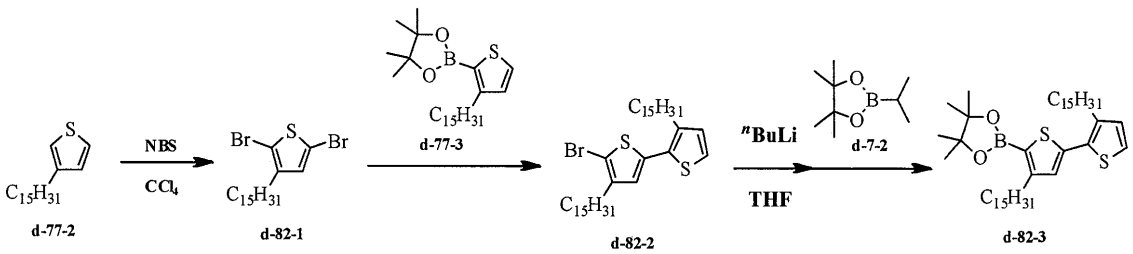
【０４０４】
【化７７】



【０４０５】
得られた化合物ｄ－３３－４の構造はＮＭＲ測定及びＭＳ測定により確認した。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、４００ＭＨｚ）：δ（ｐｐｍ）：１１．５（１Ｈ，ｂｒ），８．６１（１Ｈ，ｄ），７．８３（１Ｈ，ｄｄ）、７．６１（１Ｈ，ｄ）、７．２７（１Ｈ，ｔ）、６．９４（１Ｈ，ｓ）、６．６４（１Ｈ，ｄ）、３．９２（４Ｈ，ｔ）、１．６４（４Ｈ，ｄｔ），１．３０－１．１５（１２Ｈ，ｍ），０．８１（３Ｈ，ｔ）
ＭＳ－ＥＳＩ　ｍ／ｚ＝４８８．３（Ｍ－Ｈ）$^-$
【０４０６】
（例示色素Ｄ－７７の調整）
例示色素Ｄ－３３の化合物ｄ－１７－３を化合物ｄ－７７－３に変更して、例示色素Ｄ－３３と同様にして例示色素Ｄ－７７を調製した。
【０４０７】
【化７８】



【０４０８】
（例示色素Ｄ－７９の調整）
例示色素Ｄ－７の化合物ｄ－７－３を化合物ｄ－７７－３に変更して、例示色素Ｄ－７と同様にして例示色素Ｄ－７９を調製した。
【０４０９】
（例示色素Ｄ－８２の調整）
下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－８２－３を調製し、以下例示色素Ｄ－１５の化合物ｄ－７－３を化合物ｄ－８２－３に変更して、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－８２を調製した。
【０４１０】
【化７９】

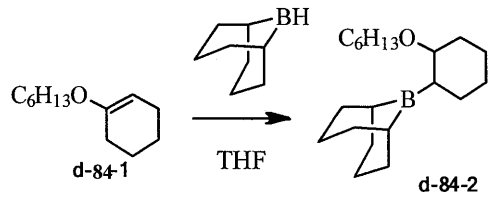


【０４１１】
（例示色素Ｄ－８４の調整）
下記のスキームの方法に従って化合物ｄ－８４－２を調製し、以下例示色素Ｄ－７の化合

物ｄ－７－３を化合物ｄ－８４－２に変更して、例示色素Ｄ－７と同様にして例示色素Ｄ－８４を調製した。

【０４１２】

【化８０】



【０４１３】

（スズ化反応）

ハロゲンが置換した基質約５ｇに対し、１．２倍モルのビストリブチルスズ、０．０５倍モルのテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウムをトルエン１００ｍｌ中で窒素雰囲気下、還流した。薄層クロマトグラフィーで反応終了を確認し、室温冷却後、反応液を濾過、濃縮し、分取カラムクロマトグラフィー装置〔山善（株）社製ＡＩ－５８０〕および溶離液としてｎ－ヘキサン、酢酸エチル、メタノールの混合溶媒を用いて濃度勾配を制御しながら流すことで分離精製を行った。目的のフラクションを濃縮することでスズ化体が得られる。

【０４１４】

（スティルカップリング）

ハロゲンが置換した基質約２ｇとスズ化体１．３倍モル、０．０５倍モルの塩化パラジウム（ＩＩ）、０．１倍モルのヨウ化銅（Ｉ）、２倍モルのフッ化セシウム、０．１倍モルのトリ－ｔ－ブチルホスフィンをＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド１００ｍｌ中で窒素雰囲気下、８０℃で加熱した。薄層クロマトグラフィーで反応の終了を確認した後、反応液を濾過し、室温まで冷却後、濃縮し、上記分取カラムクロマトグラフィー装置および同様の溶離液を用いて分離精製を行った。目的のフラクションを濃縮することで目的物が得られる。

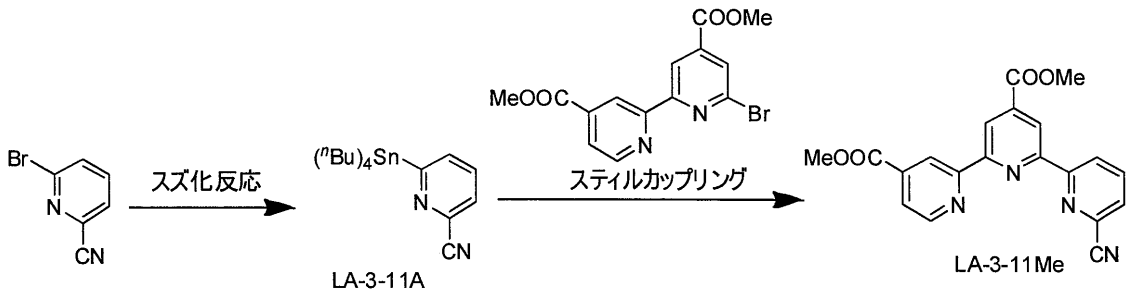
【０４１５】

（例示色素Ｄ－８６の調整）

配位子ＬＡ－３－１１のジメチルエステル（ＬＡ－３－１１Ｍｅ）の合成

【０４１６】

【化８１】



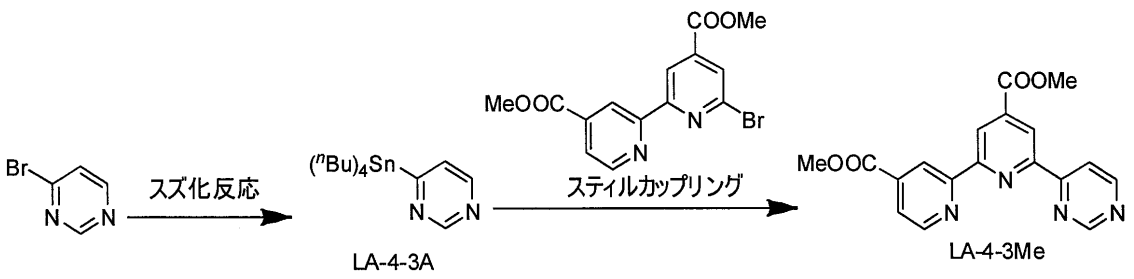
【０４１７】

２－ブロモ－６－シアノピリジン５ｇに上記スズ化反応を適用し、スズ化体ＬＡ－３－１１Ａを得た。ジメチル　６－ブロモ－２，２’－ビピリジン－４，４’－ジカルボキシレート２ｇと上記スズ化体ＬＡ－３－１１Ａを用いて上記スティルカップリングを適用し、配位子ＬＡ－３－１１のジメチルエステル体である配位子ＬＡ－３－１１Ｍｅを得た。

別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－８６を調製した。

【０４１８】

（例示色素Ｄ－８８の調整）
配位子ＬＡ－３－４のジメチルエステル（ＬＡ－３－４Ｍｅ）の合成
配位子ＬＡ－３－１１Ｍｅの合成において原料である２－ブロモ－６－シアノピリジン５ｇを等モルの２－ブロモ－５－トリフルオロメチルピリジンに置き換え、その他は同様にして配位子ＬＡ－３－４のジメチルエステル体である配位子ＬＡ－３－４Ｍｅを得た。
別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－８８を調製した。
【０４１９】
（例示色素Ｄ－８９の調整）
配位子ＬＡ－３－１９のジメチルエステル（ＬＡ－３－１９Ｍｅ）の合成
配位子ＬＡ－３－１１Ｍｅの合成において２－ブロモ－６－シアノピリジン５ｇを等モルの２－ブロモ－５－メチルスルホニルピリジンに置き換え、その他は同様にして配位子ＬＡ－３－１９のジメチルエステル体である配位子ＬＡ－３－１９Ｍｅを得た。
別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－８９を調製した。
【０４２０】
（例示色素Ｄ－８７の調整）
配位子ＬＡ－３－１２のジメチルエステル（ＬＡ－３－１２Ｍｅ）の合成
配位子ＬＡ－３－１１Ｍｅの合成において２－ブロモ－６－シアノピリジン５ｇを等モルの２－ブロモ－５－ニトロピリジンに置き換え、その他は同様にして配位子ＬＡ－３－１２のジメチルエステル体である配位子ＬＡ－３－１２Ｍｅを得た。
別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－８７を調製した。
【０４２１】
（例示色素Ｄ－８５の調整）
配位子ＬＡ－３－１３のジメチルエステル（ＬＡ－３－１３Ｍｅ）の合成
配位子ＬＡ－３－１１Ｍｅの合成において２－ブロモ－６－シアノピリジン５ｇを等モルの２－ブロモ－６－アセチルピリジンに置き換え、その他は同様にして配位子ＬＡ－３－１３のジメチルエステル体である配位子ＬＡ－３－１３Ｍｅを得た。
別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－８５を調製した。
【０４２２】
（例示色素Ｄ－９１の調整）
配位子ＬＡ－４－３のジメチルエステル（ＬＡ－４－３Ｍｅ）の合成
【０４２３】
【化８２】



【０４２４】
２－ブロモピリミジン５ｇに上記スズ化反応を適用し、スズ化体ＬＡ－４－３Ａを得た。ジメチル　６－ブロモ－２，２’－ビピリジン－４，４’－ジカルボキシレート２ｇと上記スズ化体であるＬＡ－４－３Ａを用いて上記スティルカップリングを適用し、配位子ＬＡ－４－３のジメチルエステル体である配位子ＬＡ－４－３Ｍｅを得た。
別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ

－９１を調製した。
【０４２５】
（例示色素Ｄ－５７の調整）
配位子ＬＡ－４－１３のジメチルエステル（ＬＡ－４－１３Ｍｅ）の合成
　配位子ＬＡ－４－１Ｍｅの合成において２－ブロモピリミジン５ｇを等モルの２－ブロモベンゾチアゾールに置き換え、その他は同様にして配位子ＬＡ－４－１３のジメチルエステル体である配位子ＬＡ－４－１３Ｍｅを得た。
　別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－５７を調製した。
【０４２６】
（例示色素Ｄ－９２の調整）
配位子ＬＡ－５－７のトリメチルエステル（ＬＡ－５－７Ｍｅ）の合成
　２－ブロモ－４－メトキシカルボニルピリジンを上記スズ化反応によってスズ化体とし、これと３，５－ジブロモ安息香酸メチルエステルを上記スティルカップリングによって反応させ、配位子ＬＡ－５－７のトリメチルエステル体である配位子ＬＡ－５－７Ｍｅを得た。
　別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－９２を調製した。
【０４２７】
（例示色素Ｄ－９３の調整）
配位子ＬＡ－６－４のジメチルエステル（ＬＡ－６－４Ｍｅ）の合成
　２－ブロモベンゾチアゾールを上記スズ化反応によってスズ化体とし、これと２－（３－ブロモ－５－メトキシカルボニルフェニル）－４－メトキシカルボニルピリジンを上記スティルカップリングによって反応させ、配位子ＬＡ－６－４のジメチルエステル体である配位子ＬＡ－６－４Ｍｅを得た。
　別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－９３を調製した。
【０４２８】
（例示色素Ｄ－９４の調整）
配位子ＬＡ－７－４のメチルエステル（ＬＡ－７－４Ｍｅ）の合成
　配位子ＬＡ－４－１Ｍｅの合成において６－ブロモ－２，２’－ビピリジン－４，４’－ジカルボキシレートを１／２モルの２、６－ジブロ－４－メトキシカルボニルピリジンに置き換えた他は同様にして配位子ＬＡ－７－４のメチルエステル体である配位子ＬＡ－７－４Ｍｅを得た。
　別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－９４を調製した。
【０４２９】
（例示色素Ｄ－９５の調整）
配位子ＬＡ－７－８のメチルエステル（ＬＡ－７－８Ｍｅ）の合成
　ＬＡ－７－４Ｍｅの合成において２－ブロモピリミジンを１－ブロモベンゾチアゾールに置き換えた他は同様にしてＬＡ－７－８のメチルエステル体であるＬＡ－７－８Ｍｅを得た。
　別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－９５を調製した。
【０４３０】
（例示色素Ｄ－９６の調整）
配位子ＬＡ－７－１０のメチルエステル（ＬＡ－７－１０Ｍｅ）の合成
　配位子ＬＡ－７－４Ｍｅの合成において２－ブロモピリミジンを１－ブロモベンズイミダゾールに置き換えた他は同様にして配位子ＬＡ－７－１０のメチルエステル体である配位子ＬＡ－７－１０Ｍｅを得た。

別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－９６を調製した。

【０４３１】

（例示色素Ｄ－９７の調整）

配位子ＬＡ－８－４のメチルエステル（ＬＡ－８－４Ｍｅ）の合成

配位子ＬＡ－５－７の合成において２－ブロモ－４－メトキシカルボニルピリジンを２－ブロモピリミジンに置き換えた他は同様にして配位子ＬＡ－８－４のメチルエステル体である配位子ＬＡ－８－４Ｍｅを得た。

別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－９７を調製した。

【０４３２】

（例示色素Ｄ－９８の調整）

配位子ＬＡ－８－１２のメチルエステル（ＬＡ－８－１２Ｍｅ）の合成

配位子ＬＡ－５－７の合成において２－ブロモ－４－メトキシカルボニルピリジンを２－ブロモベンゾオキサゾールに置き換えた他は同様にして配位子ＬＡ－８－１２のメチルエステル体である配位子ＬＡ－８－１２Ｍｅを得た。

別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－９８を調製した。

【０４３３】

（例示色素Ｄ－９９の調整）

配位子ＬＡ－８－１１のメチルエステル（ＬＡ－８－１１Ｍｅ）の合成

配位子ＬＡ－５－７の合成において２－ブロモ－４－メトキシカルボニルピリジンを２－ブロモ－３－メチルベンズイミダゾールに置き換えた他は同様にして配位子ＬＡ－８－１１のメチルエステル体である配位子ＬＡ－８－１１Ｍｅを得た。

別途調製した化合物ｄ－４０－２を用いて、例示色素Ｄ－１５と同様にして例示色素Ｄ－９９を調製した。

【０４３４】

得られた例示色素について、例示色素Ｄ－８と同様にして測定した極大吸収波長（λｍａｘ）を、マススペクトル（ＭＳ）の測定結果とともに下記表１に示す。

なお、本発明の金属錯体色素は、いずれも５００～７５０ｎｍの範囲であり、光電子変換素子として好ましい範囲であった。

【０４３５】

【表１】

金属錯体色素	MS-ESI	最大吸収波長(nm)
D-1	MS-ESI m/z= 931.0$(M-H)^-$	513
D-2	MS-ESI m/z= 912.1$(M-H)^-$	516
D-7	MS-ESI m/z= 986.2$(M-H)^-$	512
D-8	MS-ESI m/z=1012.2 $(M-H)^-$	521
D-9	MS-ESI m/z= 1108.3$(M-H)^-$	512
D-12	MS-ESI m/z= 1023.2$(M-H)^-$	732
D-13	MS-ESI m/z= 917.2$(M-H)^-$	724
D-15	MS-ESI m/z= 1061.2$(M-H)^-$	713
D-16	MS-ESI m/z= 1227.3$(M-H)^-$	712
D-17	MS-ESI m/z= 1087.2$(M-H)^-$	706
D-18	MS-ESI m/z= 1143.3$(M-H)^-$	704
D-23	MS-ESI m/z= 1182.2$(M-H)^-$	524
D-26	MS-ESI m/z= 1071.1$(M-H)^-$	702
D-30	MS-ESI m/z= 1101.2$(M-H)^-$	705
D-32	MS-ESI m/z= 947.1$(M-H)^-$	706
D-33	MS-ESI m/z= 1068.3$(M-H)^-$	521
D-40	MS-ESI m/z= 1319.4$(M-H)^-$	712
D-47	MS-ESI m/z= 1068.2$(M-H)^-$	678
D-60	MS-ESI m/z= 1044.2$(M-H)^-$	687
D-61	MS-ESI m/z= 1033.2$(M-NBu_4)^-$	695
D-64	MS-ESI m/z= 1113.2$(M+H-2NBu_{4+})^-$	713
D-69	MS-ESI m/z= 1154.2$(M-NBu_4)^-$	687
D-77	MS-ESI m/z= 1028.2$(M-H)^-$	514
D-79	MS-ESI m/z= 1028.2$(M-H)^-$	515
D-82	MS-ESI m/z= 1395.5$(M-H)^-$	714
D-84	MS-ESI m/z= 918.2$(M-H)^-$	510
D-85	MS-ESI m/z= 1085.2$(M-H)^-$	701
D-86	MS-ESI m/z= 1068.2$(M-H)^-$	714
D-87	MS-ESI m/z= 1088.2$(M-H)^-$	712
D-88	MS-ESI m/z= 1111.2$(M-H)^-$	706
D-89	MS-ESI m/z= 1121.2$(M-H)^-$	711
D-91	MS-ESI m/z= 1044.2$(M-H)^-$	688
D-92	MS-ESI m/z= 1085.2$(M-NBu_4)^-$	664
D-93	MS-ESI m/z= 1097.2$(M-NBu_4)^-$	675
D-94	MS-ESI m/z= 1001.2$(M-H)^-$	667
D-95	MS-ESI m/z= 1111.2$(M-H)^-$	669
D-96	MS-ESI m/z= 1077.3$(M-H)^-$	667
D-97	MS-ESI m/z= 999.2$(M-NBu_4)^-$	653
D-98	MS-ESI m/z= 1103.3$(M-NBu_4)^-$	656
D-99	MS-ESI m/z= 1077.2$(M-NBu_4)^-$	658

【０４３６】

－角θおよび長さの計算－

１）計算方法

イ）角θ

上述したようにＤＦＴ計算で求めた最安定構造において、Ｇ１、Ｇ２、Ｍの座標をそれぞれＧ１（ｘ１，ｙ１，ｚ１）、Ｇ２（ｘ２，ｙ２，ｚ２）、Ｍ（ｘ３，ｙ３，ｚ３）とすると、下記式からθが算出できる。

【０４３７】

【数１】

$$\theta = \arccos\left(\frac{(x_2-x_1)(x_3-x_1)+(y_2-y_1)(y_3-y_1)+(z_2-z_1)(z_3-z_1)}{\{(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2+(z_2-z_1)^2\}^{1/2}\{(x_3-x_1)^2+(y_3-y_1)^2+(z_3-z_1)^2\}^{1/2}}\right)$$

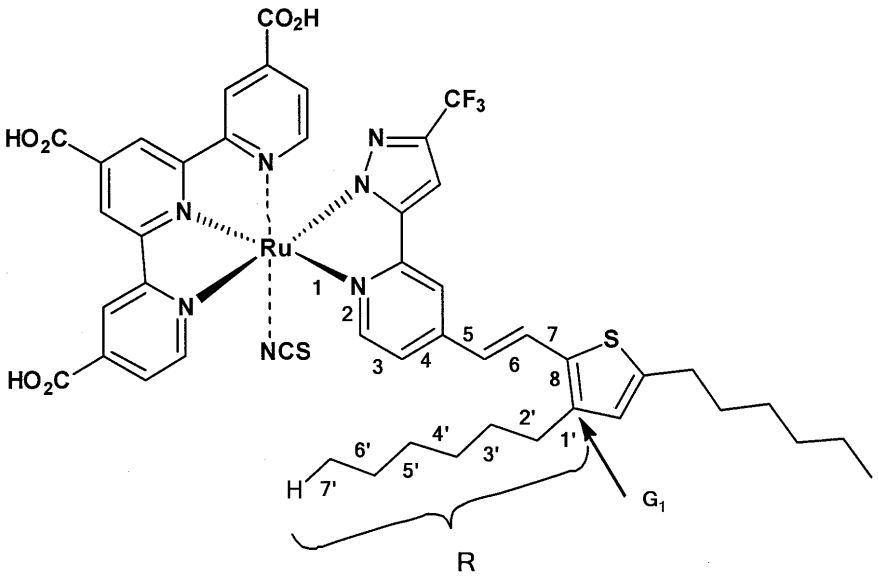
【０４３８】

ロ）長さの計算

上述したように計算するが、上記原子Ｇ１と、上記置換基Ｒの連結を通じて最も遠い位置に存在する原子とを結ぶ連結鎖の連結鎖数のうちの最大の連結鎖数N_R、上記金属原子Ｍから上記原子Ｇ１とを結ぶ連結鎖の連結鎖数のうちの最小の連結鎖数N_{M-G1}の計算結果の例を下記に示す。下記の金属錯体色素では、$N_R=7$、$N_{M-G1}=8$である。

【０４３９】

【化８３】



【０４４０】

得られた結果をまとめて下記表２に示す。

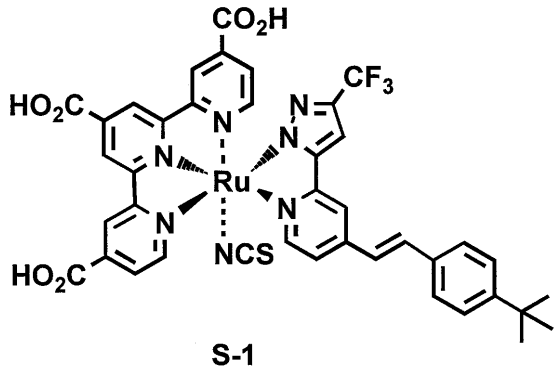
【０４４１】

【表２】

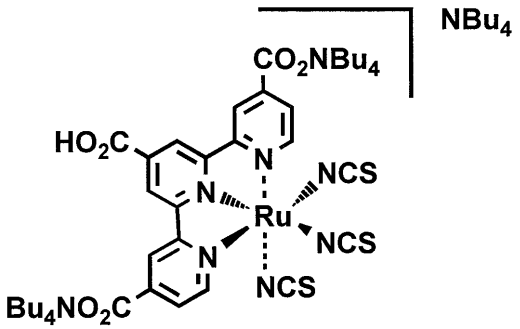
金属錯体色素	角θ（度）	N_R/N_{M-G1}
D－1	143	0.57
D－2	142	1.14
D－7	88	1.17
D－8	85	0.88
D－9	87	1.17
D－12	87	1.17
D－13	88	1.17
D－15	87	1.17
D－16	86	1.17
D－17	69	1.33
D－18	69	1.33
D－23	88	1.17
D－26	70	1.00
D－30	69	1.17
D－32	69	0.50
D－33	27	1.60
D－40	69	1.33
D－47	69	1.33
D－60	69	1.33
D－61	69	1.33
D－64	69	1.33
D－69	69	1.33
D－77	48	2.20
D－79	88	2.67
D－82	88	2.67
D－84	69	1.33
D－85	69	1.33
D－86	69	1.33
D－87	69	1.33
D－88	69	1.33
D－89	69	1.33
D－91	69	1.33
D－92	69	1.33
D－93	69	1.33
D－94	69	1.33
D－95	69	1.33
D－96	69	1.33
D－97	69	1.33
D－98	69	1.33
D－99	69	1.33
S－1	174	0.30
S－2	無し	無し

【０４４２】

【化８４】



S-1



S-2

【０４４３】
ここで、ＮＢｕ$_4$はテトラブチルアンモニウムイオンである。
【０４４４】
（実施例２）
光電極を構成する半導体電極の半導体層又は光散乱層形成するための種々のペーストを調製し、このペーストを用いて、色素増感太陽電池を作製した。
【０４４５】
［ペーストの調製］
先ず、光電極を構成する半導体電極の半導体層又は光散乱層形成するためのペーストを下記表３の組成で調製した。なお、この調製は、ＴｉＯ$_2$粒子もしくはマイカ粒子を媒体に入れて撹拌することによりスラリーを調製し、そこに増粘剤としてセルロース系バインダー（表３ではＣＢとして標記）を加え、混練することでペーストを得た。
【０４４６】
ここで、下記表３における粒子（ＴｉＯ$_2$粒子およびマイカ粒子）は、以下のものである。
【０４４７】
－ＴｉＯ$_2$粒子－
粒子１：アナターゼ、平均粒径；２５ｎｍ
ＴｉＯ$_2$粒子２：アナターゼ、平均粒径；２００ｎｍ
ＴｉＯ$_2$粒子Ｓ１：（棒状粒子）アナターゼ、直径；１００ｎｍ、アスペクト比；５
ＴｉＯ$_2$粒子Ｓ２：（棒状粒子）アナターゼ、直径；３０ｎｍ、アスペクト比；６．３
ＴｉＯ$_2$粒子Ｓ３：（棒状粒子）アナターゼ、直径；５０ｎｍ、アスペクト比；６．１
ＴｉＯ$_2$粒子Ｓ４：（棒状粒子）アナターゼ、直径；７５ｎｍ、アスペクト比；５．８
ＴｉＯ$_2$粒子Ｓ５：（棒状粒子）アナターゼ、直径；１３０ｎｍ、アスペクト比；５．２
ＴｉＯ$_2$粒子Ｓ６：（棒状粒子）アナターゼ、直径；１８０ｎｍ、アスペクト比；５
ＴｉＯ$_2$粒子Ｓ７：（棒状粒子）アナターゼ、直径；２４０ｎｍ、アスペクト比；５
ＴｉＯ$_2$粒子Ｓ８：（棒状粒子）アナターゼ、直径；１１０ｎｍ、アスペクト比；４．１
ＴｉＯ$_2$粒子Ｓ９：（棒状粒子）アナターゼ、直径；１０５ｎｍ、アスペクト比；３．４
マイカ粒子Ｐ１：（板状粒子）直径；１００ｎｍ、アスペクト比；６
【０４４８】

【表３】

ペースト	粒子	媒体	増粘剤	備考
1	1	硝酸溶液	CB	
2	1,2	硝酸溶液	CB	$TiO_2$1：$TiO_2$2=30:70(質量比)
3	1,S1	硝酸溶液	CB	TiO_2S1の質量:ペースト1＝10:90(質量比)
4	1,S1	硝酸溶液	CB	TiO_2S1の質量:ペースト1＝30:70(質量比)
5	1,S1	硝酸溶液	CB	TiO_2S1の質量:ペースト1＝50:50(質量比)
6	1,P1	硝酸溶液	CB	マイカP1の質量:ペースト1＝20:80(質量比)
7	1,S2	硝酸溶液	CB	TiO_2S2の質量:ペースト1＝30:70(質量比)
8	1,S3	硝酸溶液	CB	TiO_2S3の質量:ペースト1＝30:70(質量比)
9	1,S4	硝酸溶液	CB	TiO_2S4の質量:ペースト1＝30:70(質量比)
10	1,S5	硝酸溶液	CB	TiO_2S5の質量:ペースト1＝30:70(質量比)
11	1,S6	硝酸溶液	CB	TiO_2S6の質量:ペースト1＝30:70(質量比)
12	1,S7	硝酸溶液	CB	TiO_2S7の質量:ペースト1＝30:70(質量比)
13	1,S8	硝酸溶液	CB	TiO_2S8の質量:ペースト1＝30:70(質量比)
14	1,S9	硝酸溶液	CB	TiO_2S9の質量:ペースト1＝30:70(質量比)

【０４４９】

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

【０４５０】

ガラス基板上にフッ素ドープされたSnO_2導電膜（膜厚；５００ｎｍ）を形成した透明電極を準備した。そして、このSnO_2導電膜上に、上述のペースト２をスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、空気中、４５０℃の条件のもとで焼成した。更に、ペースト２を用いてこのスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、SnO_2導電膜上に、本願に添付の図２に示す半導体電極４２と同様の構成の半導体電極Ａ（受光面の面積；１０ｍｍ×１０ｍｍ、層厚；１５μｍ、色素吸着層の層厚；１０μｍ、光散乱層の層厚；５μｍ、光散乱層に含有される棒状TiO_2粒子１の含有率；３０質量％）を形成し、本発明の金属錯体色素を含む色素を含有していない光電極Ａを作製した。

【０４５１】

次に、半導体電極Ａにそれぞれ金属錯体色素を以下のようにして吸着させた。先ず、マグネシウムエトキシドで脱水した無水エタノールを溶媒として、これに下記表４に記載の金属錯体色素を、その濃度が3×10^{-4}ｍｏｌ／Ｌとなるように溶解し、色素溶液を調製した。次に、この溶液に半導体電極を浸漬し、これにより、半導体電極に色素が約1.5×10^{-7}ｍｏｌ／ｃｍ^{2}吸着し、光電極４０を完成させた。

【０４５２】

次に、対極として上記の光電極と同様の形状と大きさを有する白金電極（Ｐｔ薄膜の厚さ；１００ｎｍ）、電解質Ｅとして、０．０５Ｍヨウ素、０．０１Ｍヨウ化リチウム、０．６Ｍ１－プロピル－３－メチルイミダゾリウムヨージドおよび４－ｔｅｒｔ－ブチルピ

リジン、を含むヨウ素系レドックス溶液を調製した。更に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有するデュポン社製のスペーサーＳ（商品名：「サーリン」）を準備し、特開２００２－２８９２７４号公報に記載の図３に示されているように、光電極４０と対極ＣＥとスペーサーＳを介して対向させ、内部に上記の電解質を充填して光電極Ａを使用した色素増感太陽電池（セルＡ）を完成させた。この太陽電池の性能を評価した。結果を下記表４に示す。

【０４５３】

（試験方法）

電池特性試験

各色素増感太陽電池（セルＡ）の短絡電流密度Ｊｓｃ（ｍＡ／ｃｍ^2）、開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）、フィルファクターＦＦとともに光電変換効率η（％）を、ソーラーシミュレーター（ＷＡＣＯＭ製、ＷＸＳ－８５Ｈ）を用い、ＡＭ１．５フィルターを通したキセノンランプから１０００Ｗ／ｍ^{2}の疑似太陽光を照射することにより行った。Ｉ－Ｖテスターを用いて電流－電圧特性を測定した。

【０４５４】

評価シリーズ（１）

－　開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）　－

上記のようにして得られた開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）は５６０ｍＶ以上を合格とした。

【０４５５】

－　開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）の標準偏差　－

色素増感太陽電池の作製ロット間の性能のバラツキを調べるため、金属錯体色素ごとに１０回、色素増感太陽電池（セルＡ）を上記と全く同様にして繰り返して作製し、これらの各々の開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）を求め、開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）の標準偏差を算出した。

開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）の標準偏差は０．０１５以上を合格とした。

【０４５６】

－　耐久性　－

耐久性として、色素増感太陽電池の耐熱性を開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）の低下率で評価した。

上記のように作製した色素増感太陽電池（セルＡ）を上記のようにして開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）を測定した後、耐久性として８０℃、３００時間暗所で経時後に開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）を測定し、低下率（％）を求めた。低下率（％）は、〔（初期の開放電圧－暗所経時後の開放電圧）／初期の開放電圧〕×１００により求めた。

低下率８．０％以下を合格とした。

【０４５７】

評価シリーズ（２）

－　脱着速度　－

金属錯体色素の酸化チタン表面への吸着力の評価として、金属錯体色素の酸化チタン表面からの脱着速度を指標とした。

金属錯体色素の脱着速度はＱｕａｒｔｚ　Ｃｒｙｓｔａｌ　ｍｉｃｒｏｂａｌａｎｃｅ　ｗｉｔｈ　Ｄｉｓｓｉｐａｔｉｏｎ　ｍｏｎｉｔｏｒｉｎｇ（ＱＣＭ－Ｄ）分子間相互作用測定装置Ｅ１（メイワフォーシス株式会社製）により算出した。

ＱＣＭ－Ｄに用いる金センサー（メイワフォーシス株式会社製）にペースト２（アナターゼ、平均粒径：２５ｎｍ）をスクリーン印刷により印刷した（膜厚：２０μｍ）。印刷した金センサーを空気中、４５０℃で１時間焼成することにより半導体層が吸着した金センサーを作製した。

作製したセンサーをＱＣＭ－Ｄ分子間相互作用測定装置にセットし、０．２ｍＭの色素溶液（ＤＭＦ／ｔ－ＢｕＯＨ＝１／１）を流すことにより半導体層へ色素を所定値（２００μｇ/ｃｍ^2）となるように吸着させた。色素吸着量は水晶振動子の共振周波数シフト（△Ｆ）から下記のＳａｕｅｒｂｒｅｙの式により算出した。

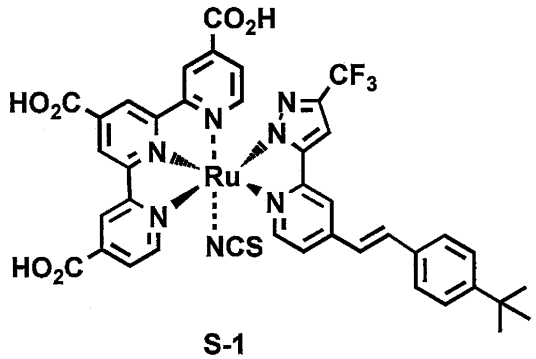
【０４５８】
$$\triangle F = -2 \times F_0^{\,2} \times \triangle m / A (\mu \times P)^{1/2}$$
【０４５９】
ここで、F_0は水晶振動子の単独の周波数、△ｍは質量変化、ＡはＡｕ電極の圧電活性面積、μとＰは各々水晶の密度と剛性率を表す。
【０４６０】
その後、上述した電解質Ｅに８０℃で４時間流すことにより色素の脱着量を測定した。脱着色素量もＳａｕｅｒｂｒｅｙの式により算出した。
脱着速度が１５μｇ／ｃｍ^2・ｈｒ以下を合格とした。
【０４６１】
評価シリーズ（３）
－　λｍａｘシフト　－
ＦＴＯ基板の上にスクリーン印刷により半導体層として前記酸化チタンペースト２を５μｍの膜厚で印刷したものを１．０ｍＭの色素溶液にそれぞれ３０分～１２時間の間で浸し色素を吸着させ、色素吸着量を定量した。色素吸着量は１規定の水酸化テトラブチルアンモニウムメタノール溶液で脱着させ、高速液体クロマトグラフィーで定量した。ここで各色素において７０μｇ／ｃｍ^{2}および１４０μｇ／ｃｍ^{2}の色素吸着密度になる条件下において、別途作製したセルをこの透過スペクトルを測定し、スペクトル形状変化およびλｍａｘの波長シフトを観察した。測定は分光光度計（Ｕ－４１００、日立ハイテク社製）を用いて行った。
【０４６２】
（高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）の測定条件）
使用機器：システムコントローラー　ＳＣＬ－１０ＡＶＰ
カラムオーブン　ＣＴＯ－１０ＡＳＶＰ
検出器　ＳＰＤ－１０ＡＶＶＰ
デガッサ　ＤＧＵ－１４ＡＭ
送液ユニット　ＬＣ－１０ＡＤＶＰ（商品名　島津社製）
カラム　：ＹＭＣ－Ｐａｃｋ　ＯＤＳ－ＡＭ、型番ＡＭ－３１２、
　　サイズ１５０×６．０ｍｍＩ．Ｄ．（ＹＭＣ　Ｃｏ．，Ｌｔｄ．Ｊａｐａｎ製）
流量　　：０．７５ｍＬ／ｍｉｎ
溶離液　：ＭｅＯＨ／水＝８０／２０（０．０２％テトラブチルアンモニウムヒドロキシド含有）
温度　　：４０℃
検出波長：２５４ｎｍ
【０４６３】
色素量が７０μｇ／ｃｍ^{2}のときのλｍａｘ（λｍａｘ１）に対する、色素量が１４０μｇ／ｃｍ^{2}のときのλｍａｘ（λｍａｘ２）の比、λｍａｘ２／λｍａｘ１を求めた。
λｍａｘ２／λｍａｘ１が０．９以上を合格とした。
【０４６４】
－　短絡電流密度Ｊｓｃ（ｍＡ／ｃｍ^2）　－
前記電池特性試験によって得られた短絡電流密度Ｊｓｃ（ｍＡ／ｃｍ^2）を下記の基準で評価した。
短絡電流密度Ｊｓｃ（ｍＡ／ｃｍ^2）は１８．０ｍＡ／ｃｍ^{2}以上を合格とした。
【０４６５】
評価シリーズ（４）
－　溶液安定性　－
マグネシウムエトキシドで脱水した無水エタノールを溶媒として、下記表４に記載の金属錯体色素を３４μＭに調整した各色素溶液を調製した。これらの各色素溶液を密閉可能なセルに封入し、メリーゴランド型耐光性試験機（ＩＩＩ（Ｎ）－５００Ｗ、イーグルエンジニアリング社製）を用いて７０，０００Ｌｘの光を照射し、経時でのλｍａｘの減衰

を観察し、色素安定性を以下のようにして評価した。
光照射前の０．１ｍＭ溶液をλｍａｘが吸光度（Ａｂｓ．）＝１になるように一定量の溶媒を加え希釈した。これを色素残存率１００％とし、２００時間照射後のサンプルに同量の溶媒を加え希釈した際のλｍａｘの吸光度（Ａｂｓ．）に１００を掛けた値をその時点での色素残存率とした。測定は分光光度計（Ｕ－４１００（商品名）、日立ハイテク社製）を用いて行った。
色素残存率が７０％以上を合格とした。
【０４６６】
評価シリーズ（５）
－　吸着速度　－
金属錯体色素の二酸化チタン表面への吸着速度を以下のようにして測定した。
脱着速度の測定で作製した半導体層が吸着した金センサーを使用し、前記のＱＣＭ－Ｄ分子間相互作用測定装置にセットし、０．２ｍＭの色素溶液（ＤＭＦ／ｔ－ＢｕＯＨ＝１／１）を流すことにより半導体層へ色素を所定値（０．２０ｍｇ／ｃｍ^2）となるように吸着させた。色素吸着量は前記のＳａｕｅｒｂｒｅｙの式により算出した。色素吸着量が所定値になるまでの時間から色素の吸着速度を求めた。
吸着速度が１５μｇ／ｃｍ^2・ｈｒ以上を合格とした。
【０４６７】
これらの結果をまとめて、評価シリーズ順に、下記表４に示す。
【０４６８】

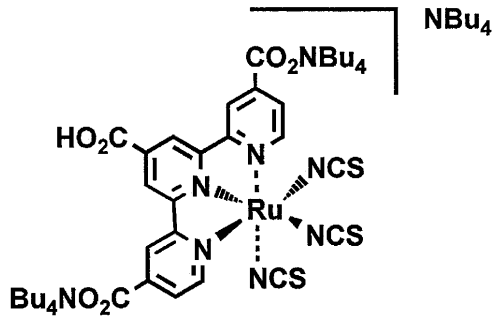
試料番号	金属錯体色素	角θ（度）	N_R/N_{M-G1}	(1) Voc（mV）	(1) Vocの標準偏差	(1) 耐熱性試験後Voc低下率（%）	(2) 脱着速度 μg/(cm²・hr)	(3) λmaxシフト λmax2/λmax1	(3) Jsc (mA/cm²)	(4) 200時間後の色素残存率	(5) 吸着速度 μg/(cm²・hr)
101	D−1	143	0.57	561	0.015	8.0	10.1	0.90	18.1	73	16
102	D−2	142	1.14	572	0.011	6.1	9.5	0.91	18.3	79	22
103	D−32	69	0.50	560	0.015	7.9	14.2	0.90	18.0	72	15
104	D−84	70	1.33	633	0.003	3.8	1.9	0.93	19.0	88	43
105	D−23	88	1.17	643	0.003	3.8	1.6	0.94	19.1	87	45
106	D−7	88	1.17	656	0.003	3.4	1.2	0.93	19.0	89	45
107	D−8	85	0.88	651	0.003	3.6	1.3	0.93	19.0	88	46
108	D−12	87	1.17	642	0.005	3.4	1.2	0.94	19.2	89	44
109	D−13	88	1.17	641	0.004	3.6	1.1	0.93	19.6	87	42
110	D−33	27	1.60	641	0.001	1.9	0.5	0.93	19.0	89	46
111	D−77	48	2.20	641	0.002	2.0	1.2	0.94	19.0	88	44
112	D−79	88	2.67	656	0.002	3.5	1.2	0.94	19.0	88	45
113	D−26	70	1.00	650	0.004	2.9	1.0	0.94	19.2	89	44
114	D−30	69	1.17	652	0.003	2.9	1.0	0.93	19.0	87	44
115	D−15	87	1.17	677	0.002	2.2	0.4	0.96	19.7	92	51
116	D−16	86	1.17	684	0.002	2.0	0.3	0.96	19.6	91	56
117	D−17	69	1.33	691	0.002	2.1	0.4	0.96	19.7	92	50
118	D−18	69	1.33	684	0.002	2.1	0.5	0.96	19.6	92	54
119	D−82	88	2.67	691	0.002	2.0	0.5	0.96	19.7	91	51
120	D−40	69	1.33	695	0.002	2.0	6.9	1.0	20.6	89	58
121	D−9	87	1.17	674	0.003	2.2	7.4	1.0	20.4	87	50
122	D−47	69	1.33	699	0.004	1,9	7.2	0.94	19.4	99	51
123	D−60	69	1.33	681	0.002	2.4	7.6	0.95	19.2	98	53
124	D−85	69	1.33	681	0.004	2.6	7.4	0.96	19.4	95	56
125	D−86	69	1.33	683	0.005	2.0	7.3	0.95	19.4	97	51
126	D−87	69	1.33	698	0.002	2.8	7.5	0.95	19.2	98	56
127	D−88	69	1.33	684	0.004	2.0	7.4	0.96	19.3	97	54
128	D−89	69	1.33	695	0.005	2.7	7.6	0.94	19.4	97	51
129	D−57	69	1.33	698	0.002	2.4	7.5	0.95	19.2	98	56
130	D−91	69	1.33	682	0.002	2.9	7.5	0.92	19.1	98	55
131	D−61	69	1.33	697	0.002	2.1	7.6	0.95	19.4	87	210
132	D−92	69	1.33	695	0.005	2.9	7.6	0.94	19.4	89	205
133	D−64	69	1.33	694	0.002	1.9	7.4	0.95	19.5	89	195
134	D−93	69	1.33	662	0.003	2.1	6.8	0.96	17.2	87	187
135	D−94	69	1.33	685	0.002	1.9	7.5	0.95	19.5	85	187
136	D−95	69	1.33	672	0.005	4.3	8.5	0.92	18.2	88	203
137	D−96	69	1.33	691	0.003	2.9	7.6	0.95	19.2	85	195
138	D−69	69	1.33	696	0.002	1.9	6.9	0.94	19.5	87	193
139	D−97	69	1.33	694	0.005	1.9	7.4	0.92	18.4	86	185
140	D−98	69	1.33	681	0.005	2.8	7.5	0.95	17.8	87	192
141	D−99	69	1.33	674	0.006	2.3	6.8	0.96	17.2	84	184
C11	S-1	174	0.3	542	0.021	10.7	20.5	0.87	17.5	68	7.8
C12	S-2	無し	無し	547	0.022	17	42.9	0.82	15.2	42	8.4
C13	S-3	163	1.00	551	0.023	10.1	19.8	0.87	17.5	65	7.0
C14	S-4	164	1.00	551	0.024	10.2	18.9	0.88	17.7	67	9.5

【０４６９】

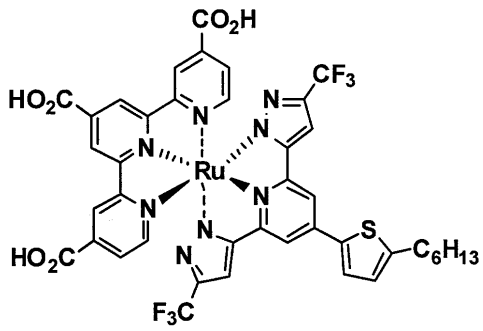
【化８５】



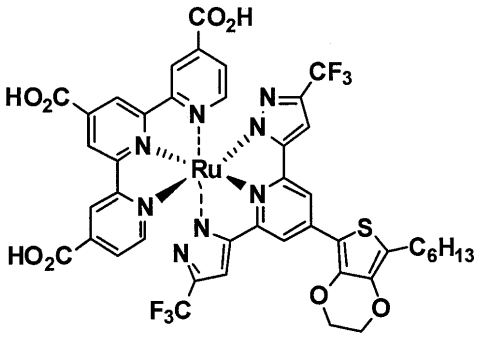
S-1



S-2



S-3



S-4

【０４７０】

上記表４から明らかなように、本発明の金属錯体色素は高い開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）を示し、耐熱性試験後の維持率〔耐熱性試験後の開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）の低下率（％）〕も高いことがわかる。また、本発明の金属錯体色素は開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）の標準偏差が小さく、ばらつきが少ないことがわかる。

ここで、脱着速度は、本発明の金属錯体色素は、いずれも比較の金属錯体色素よりも遅く、なかでもＤ－１５～Ｄ－１８、Ｄ－３３、Ｄ－８２が０．５μｇ／（ｃｍ^2・ｈｒ）以下で最も好ましく、Ｄ－７、Ｄ－８、Ｄ－１２、Ｄ－１３、Ｄ－２３、Ｄ－２６、Ｄ－３０、Ｄ－７７、Ｄ－７９、Ｄ－８４が１．０～２．０μｇ／（ｃｍ^2・ｈｒ）の範囲であり、左記に次いで遅く好ましい。

また、吸着速度も、本発明の金属錯体色素は、いずれも比較の金属錯体よりも速く、なかでも、Ｄ－６１、Ｄ－６４、Ｄ－９２～Ｄ－９９が、特に良好な結果を示した。

このように、本発明の金属錯体色素は、半導体微粒子表面に対する吸着力（吸着速度）に優れ、しかも脱着しにくいため、この点が耐久性の向上に関係するものと思われる。

一方、λｍａｘシフトの結果から、本発明の金属錯体色素は半導体微粒子上で、色素吸着量が増量してもλｍａｘの変化が小さく、非効率な会合を起こしにくい色素構造であると推定され、これによって半導体微粒子への電子注入が効率よく進行し、短絡電流密度Ｊｓｃ（ｍＡ／ｃｍ^2）が向上したものと推測できる。本発明の金属錯体色素のなかでも特にＤ－９とＤ－４０はλｍａｘの減少はほとんど起こらなかった。

【０４７１】

なお、上記ペースト２以外のペースト１、３～１４についても同様に試験を行い、本発明の金属錯体色素がいずれもペースト２の場合と同様に良好な性能が得られることを確認した。

【０４７２】

（実施例３）

以下に示す手順により、特開２０１０－２１８７７０号公報に記載の図１に示されているものと同様の構成を有する色素増感太陽電池を作成した。具体的な構成は本願の図面に添付の図３に示した。本願の図３では、５１が透明基板、５２が透明導電膜、５３がバリ

ア層、５４がｎ型半導体電極、５５がｐ型半導体層、５６がｐ型半導体膜、５７が対極（５７ａが対極の突起部）である。

【０４７３】

２０ｍｍ×２０ｍｍ×１ｍｍの透明基板５１としての透明ガラス板に、透明導電膜５２としてのSnO_2：Ｆ（フッ素ドープ酸化スズ）をＣＶＤにより形成した透明導電（Ｔｒａｎｓｐａｒｅｎｔ　Ｃｏｎｄｕｃｔｉｖｅ　Ｏｘｉｄｅ：ＴＣＯ）ガラス基板を用意した。

次に、$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$と水とを容積比４：１で混合した溶液５ｍｌを、塩酸塩でｐＨ１に調整されたエチルアルコール溶液４０ｍｌと混合し、TiO_2前駆体の溶液を調製した。そして、この溶液を、ＴＣＯガラス基板上に１０００ｒｐｍでスピンコートし、ゾル－ゲル合成を行った後、真空下で７８℃、４５分間加熱し、４５０℃、３０分間のアニーリングを行い、酸化チタン薄膜からなるバリア層５３を形成した。

【０４７４】

一方、平均粒子径１８ｎｍ（粒子径：１０ｎｍ～３０ｎｍ）のアナターゼ型の酸化チタン粒子を、エタノール及びメタノールの混合溶媒（エタノール：メタノール＝１０：１（体積比））に均一に分散させて酸化チタンのスラリーを調製した。この時、酸化チタン粒子は、混合溶媒１００質量％に対し、１０質量％の割合でホモジナイザーを用いて均質に分散させた。

次に、エタノールに、粘度調整剤としてのエチルセルロースを濃度が１０質量％となるように溶解させた溶液と、アルコール系有機溶媒（ターピネオール）とを上記で調製した酸化チタンのスラリーに添加し、再度、ホモジナイザーで均質に分散させた。この後、ターピネオール以外のアルコールをエバポレータで除去し、ミキサーで混合して、ペースト状の酸化チタン粒子含有組成物を調製した。なお、調製した酸化チタン粒子含有組成物の組成は、酸化チタン粒子含有組成物を１００質量％として、酸化チタン粒子が２０質量％、粘度調整剤が５質量％であった。

【０４７５】

このようにして調製した酸化チタン粒子含有組成物を、上記で形成したバリア層５３の上に、スクリーン印刷で所定のパターンを形成するように塗布し、１５０℃で乾燥した後、電気炉内で４５０℃に加熱して、ＴＣＯガラス基板上にｎ型半導体電極５４が積層された積層体を得た。次いで、この積層体を硝酸亜鉛（$ZnNO_3$）の溶液に一晩浸漬した後、４５０℃、４５分間加熱して表面処理を行った。この後、下記表５に示す各種金属錯体色素を用いて、そのエタノール溶液（金属錯体色素の濃度：1×10^{-4}ｍｏｌ／Ｌ）に、表面処理した積層体を浸漬し、２５℃で２４時間放置して、ｎ型半導体電極５４の内部に金属錯体色素を吸着させた。

【０４７６】

続いて、アセトニトリルにＣｕＩを添加して飽和溶液を作製し、その上澄み液を６ｍｌ取り出したものに、１５ｍｇの１－メチル－３－エチルイミダゾリウムチオシアネートを添加してｐ型半導体の溶液を調整した。そして、８０℃に加熱したホットプレート上に、上記のｎ型半導体電極５４に金属錯体色素を含有させた後の積層体を配置し、ｎ型半導体電極５４にｐ型半導体の溶液をピペットで滴下塗布して浸透させ、そのまま１分間放置して乾燥させて、ｐ型半導体層５５を作製した。

【０４７７】

次に、厚み１ｍｍの銅板を１Ｍ濃度の塩酸にて洗浄し、さらに無水エタノールで洗浄した後、大気中で５００℃、４時間加熱し、最大径１００ｎｍで高さ１０μｍのＣｕＯナノワイヤ（突起部５７ａ）が成長した銅板を作製した。この銅板を密閉容器内にヨウ素結晶と封入し、６０℃の恒温槽で１時間加熱して、表面に薄いＣｕＩ層（ｐ型半導体膜５６）をコーティングされた対極５７を作製した。そして、この対極５７を、上記で作製した積層体に、ｐ型半導体層５５の側からに押し付けて積層した。

【０４７８】

このように作製した色素増感太陽電池について実施例１と同様にして初期の開放電圧Ｖ

ｏｃ（ｍＶ）を評価した。得られた結果を下記表５に示す。

【０４７９】

【表５】

試料番号	金属錯体色素	Voc(mV)	備考
211	D−17	651	本発明
212	D−15	632	本発明
213	D−18	653	本発明
214	D−9	654	本発明
215	D−40	662	本発明
216	D−47	641	本発明
217	D−60	632	本発明
218	D−61	644	本発明
219	D−64	651	本発明
220	D−69	642	本発明
C21	S−1	572	比較例
C22	S−2	562	比較例

【０４８０】

上記表５から明らかなように、本発明の金属錯体色素は、いずれも良好な性能、改良効果が得られることを確認した。

【０４８１】

（実施例４）

以下の方法で、光電極にＣｄＳｅ量子ドット化処理を行い、コバルト錯体を用いた電解液を使用して、図４に示す色素増感太陽電池を作成した。

【０４８２】

ＦＴＯガラス（１）、日本板硝子（株）社製　表面抵抗：８Ωｓｑ$^{-1}$）表面にチタン（ＩＶ）ビス（アセチルアセトナート）ジイソプロポキシドのエタノール溶液を１６回噴霧し、４５０℃で３０分間以上焼成した。この基板に２０ｎｍ－ＴｉＯ$_2$で約２．１μｍの透明層と６０ｎｍ－ＴｉＯ$_2$（昭和タイタニウム（株）社製）で約６．２μｍの光散乱層をスクリーン印刷で積層し、ＴｉＣｌ$_4$水溶液で後処理を行い、ＦＴＯ／ＴｉＯ$_2$フィルム２を作成した。

【０４８３】

このＦＴＯ／ＴｉＯ$_2$フィルム２を不活性ガス雰囲気下のグローブバック内で０．０３ＭのＣｄ（ＮＯ$_3$）$_2$エタノール溶液に３０秒間浸した後、連続して０．０３Ｍのセレナイドエタノール溶液に３０秒間浸した。その後、エタノール中で１分以上洗浄し、過剰のプレカーサーを除去して乾燥した。この浸漬→洗浄→乾燥過程を５回繰り返して酸化チタン層（２２）にＣｄＳｅ量子ドット（２３）を成長させ、ＣｄＴｅで表面安定化処理を行うことにより、ＣｄＳｅ処理した光電極を作成した。

セレナイド（Ｓｅ$^{2-}$）はＡｒやＮ$_2$雰囲気下、０．０６８ｇのＮａＢＨ$_4$（０．０６０Ｍの濃度となる様に）を０．０３０ＭのＳｅＯ$_2$エタノール溶液に加えることによって系内で調整した。

【０４８４】

ＣｄＳｅ処理した光電極を、下記表６の金属錯体色素を含有する色素溶液に４時間浸漬し（ｅｘ．１＝０．３ｍＭのＺ９０７Ｎａアセトニトリル／ｔ－ブタノール（１：１）溶液とｅｘ．２＝０．１ｍＭのＳＱ１エタノール溶液）光電極に下記表４に記載の金属錯体色素を吸着後、この光電極と対極（４、ＦＴＯガラス上にヘキサクロロ白金酸２－プロパノール溶液（０．０５Ｍ）を４００℃で２０分Ｐｔを化学析出したもの）を、２５μｍの厚みのサーリン（デュポン（株）社製）リングを挟み込んで組み立て、熱溶解によりシールをした。コバルト錯体を用いた電解液（０．７５Ｍ　Ｃｏ（ｏ－ｐｈｅｎ）$_3$$^{2+}$、０．０７５Ｍ　Ｃｏ（ｏ－ｐｈｅｎ）$_3$$^{3+}$、０．２０Ｍ　ＬｉＣｌＯ$_4$のアセトニトリル

／エチレンカーボネート（４：６／ｖ：ｖ）溶液）を対極側面に予め開けた穴より電極間の隙間３に注入し、その後その穴をバイネル（デュポン（株）社製）シートと薄いガラスのスライドで熱によって閉じて、色素増感太陽電池（セルＡ）を作製した。

同様にして、実施例１と同様のヨウ素及びヨウ化リチウムを含むヨウ素系レドックス溶液を用いて色素増感太陽電池（セルＢ）を作製した。

電解液に加えたコバルト錯体はＣｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｍｕｎｉｃａｔｉｏｎｓ，４６巻，８７８８～８７９０頁（２０１０年）に記載の方法で調整した。

【０４８５】

このように作製した色素増感太陽電池について実施例１と同様にして初期性能を試験した。このうちの初期の開放電圧Ｖｏｃ（ｍＶ）の結果を下記表６に示す。

【０４８６】

【表６】

試料番号	セル	色素	Voc (mV)	備考
311	A	D−4	734	本発明
312	A	D−6	736	本発明
313	A	D−7	753	本発明
314	A	D−8	752	本発明
315	A	D−17	760	本発明
316	A	D−15	761	本発明
317	A	D−18	772	本発明
318	A	D−40	770	本発明
319	A	D−47	771	本発明
320	A	D−60	771	本発明
321	A	D−61	773	本発明
322	A	D−64	774	本発明
323	A	D−69	772	本発明
324	B	D−17	682	本発明
C21	A	S−1	667	比較例
C22	A	S−2	641	比較例

【０４８７】

上記表６から明らかなように、本発明の金属錯体色素は、いずれも良好な性能、改良効果が得られることを確認した。

【０４８８】

（実施例５）

共存させる共吸着剤として下表７に記載のものを用いた以外は実施例１と同様にして光電変換素子を作成し、同様にして性能の評価を行った。なお、共吸着剤は金属錯体色素の総量１モルに対して２０モルを添加した。この共吸着剤を共存させた場合の光電変換効率（η）とこの共吸着剤を含有させない場合の光電変換効率（η’）から光電変換効率の上昇率を、〔（η－η’）／η’〕×１００により求めた。

共吸着剤による改良効果を下記のランクで評価した。

【０４８９】

ＡＡ：６０％以上の上昇が見られたもの

Ａ　：４０％以上６０％未満の上昇が見られたもの

Ｂ　：０％以上４０％未満の上昇が見られたもの

Ｃ　：性能の下降が見られたもの

この結果を下記表７に示した。

【０４９０】

【表７】

試料番号	金属錯体色素	共吸着剤	光電変換効率の上昇率	備考
411	Ｄ－17	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
	Ｄ－17	コール酸	AA	本発明
	Ｄ－17	デオキシコール酸	AA	本発明
	Ｄ－17	ブタン酸	A	本発明
	Ｄ－17	デカン酸	A	本発明
412	Ｄ－15	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
	Ｄ－15	コール酸	AA	本発明
	Ｄ－15	デオキシコール酸	AA	本発明
	Ｄ－15	ブタン酸	A	本発明
	Ｄ－15	デカン酸	A	本発明
413	Ｄ－1	ケノデオキシコール酸	B	本発明
414	Ｄ－2	ケノデオキシコール酸	A	本発明
415	Ｄ－3	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
416	Ｄ－4	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
417	Ｄ－6	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
418	Ｄ－7	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
419	Ｄ－8	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
420	Ｄ－9	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
421	Ｄ－12	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
422	Ｄ－40	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
423	Ｄ－47	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
424	Ｄ－60	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
425	Ｄ－61	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
426	Ｄ－64	ケノデオキシコール酸	AA	本発明
427	Ｄ－69	ケノデオキシコール酸	AA	本発明

【０４９１】

上記表７の結果から明らかなように、本発明の光電変換素子は、特定の共吸着剤を共存させることで、光電変換効率η（％）の顕著な上昇が認められる。

【０４９２】

（実施例６）

特開２００４－１４６４２５号公報の図２に示されているセルを利用した太陽電池、特開２００４-１５２６１３号公報の図１に示されている光電極を利用した太陽電池、特開２０００-９０９８９号公報に記載の実施例１と同様に作成したタンデムセルを利用した太陽電池、特開２００３－２１７６８８号公報の図１に示されている色素増感太陽電池を作製して上記と同様の試験を行った。その結果、本発明の金属錯体色素は、いずれも良好な性能が得られることを確認した。

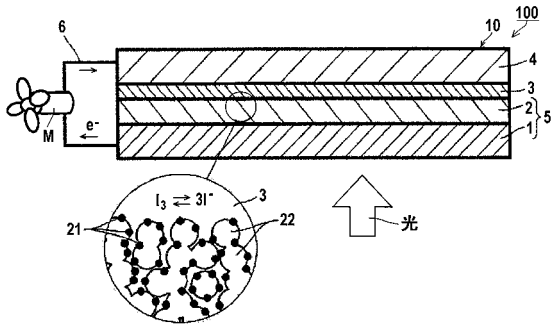
【符号の説明】

【０４９３】

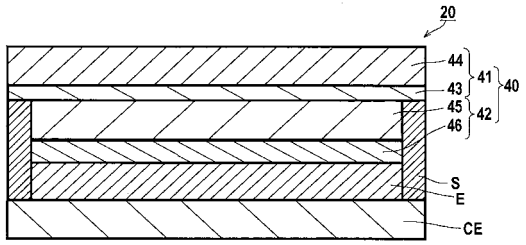
１　導電性支持体
２　感光体層
　２１　色素
　２２　半導体微粒子
　２３　ＣｄＳｅ量子ドット
３　電荷移動体層
４　対極
５　受光電極
６　回路
１０　光電変換素子
１００　光電気化学電池を利用したシステム

Ｍ　電動モーター（扇風機）
【０４９４】
２０　色素増感太陽電池
４０　光電極
４１　透明電極
４２　半導体電極
４３　透明導電膜
４４　基板
４５　半導体層
４６　光散乱層
ＣＥ　対極
Ｅ　電解質
Ｓ　スペーサー
【０４９５】
５０　色素増感太陽電池
５１　透明基板
５２　透明導電膜
５３　バリア層
５４　ｎ型半導体電極
５５　ｐ型半導体層
５６　ｐ型半導体膜
５７　対極
５７ａ　突起部
【０４９６】
６１　オクタヘドラル構造の５－（２－ピリジル）ピラゾール配位子とターピリジル配位子を有する金属錯体色素
６１ａ　環状の基
６２　半導体微粒子表面

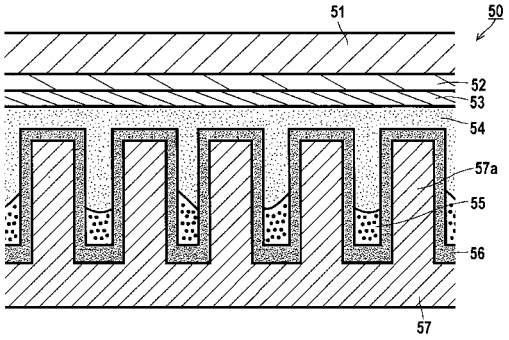
【図１】



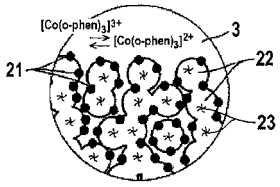
【図２】



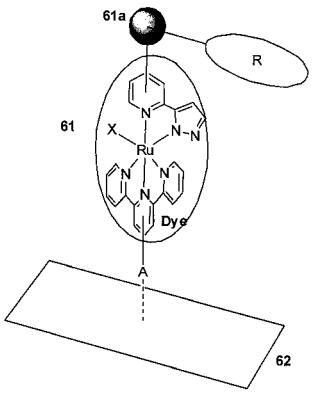
【図３】



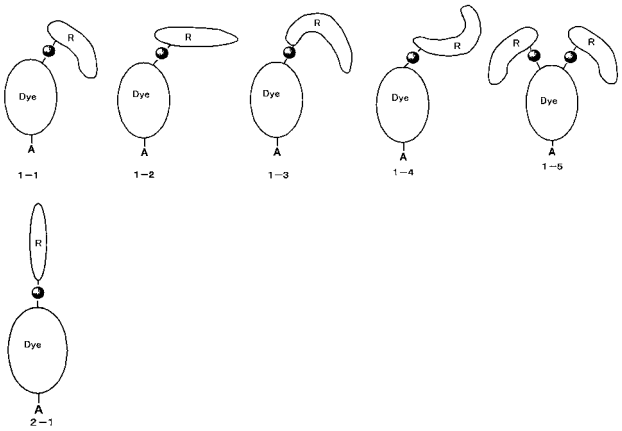
【図４】



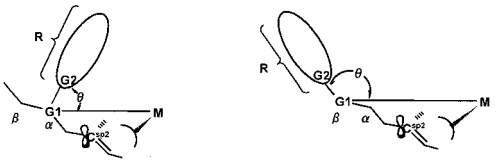
【図５】



【図６】



【図７】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C07D 213/79	*(2006.01)*	C07D 213/79		5F151
C07D 401/04	*(2006.01)*	C07D 401/04		5H032
C07D 277/66	*(2006.01)*	C07D 277/66		
C07D 409/14	*(2006.01)*	C07D 409/14		
C07D 417/10	*(2006.01)*	C07D 417/10		
C07D 417/14	*(2006.01)*	C07D 417/14		
C07D 239/26	*(2006.01)*	C07D 239/26		
C07D 263/56	*(2006.01)*	C07D 263/56		
C07D 235/20	*(2006.01)*	C07D 235/20		
C07F 15/00	*(2006.01)*	C07F 15/00	A	
		C07F 15/00	D	

(72)発明者　野村　公篤
神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内

Ｆターム(参考) 4C055 AA01 BA02 BA08 BA25 BA33 BB11 CA01 DA33 EA02 GA02
4C056 AA01 AB01 AC02 AD03 AE03 CA11 CC01 CD01
4C063 AA01 AA03 AA05 BB01 BB06 CC12 CC22 CC26 CC29 CC41
CC62 CC92 DD04 DD12 EE10
4H049 VN01 VP01 VQ59 VR23 VR41 VU36
4H050 AA01 AA03 AB91 AB92
5F151 AA14 FA03 FA06 FA08 GA03
5H032 AA06 AS16 CC11 CC16 EE04 EE11 EE16 EE17 EE20 HH01