

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2016-513077
(P2016-513077A)

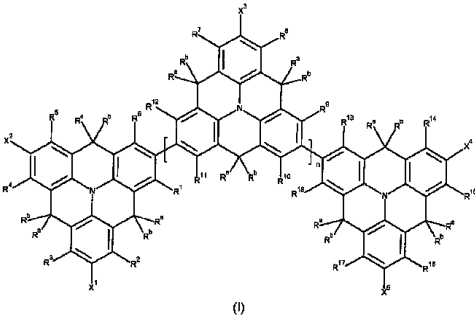
(43) 公表日 平成28年5月12日 (2016.5.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 519/00 (2006.01)	C O 7 D 519/00 3 1 1	4 C O 7 2
H O 1 L 51/44 (2006.01)	C O 7 D 519/00 C S P	4 J O 3 2
C O 9 K 11/06 (2006.01)	H O 1 L 31/04 1 1 2 Z	5 F 1 5 1
C O 8 G 61/12 (2006.01)	H O 1 L 31/04 1 1 2 C	
H O 1 G 9/20 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 0	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 65 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-553056 (P2015-553056)	(71) 出願人 508020155
(86) (22) 出願日 平成26年1月14日 (2014.1.14)	ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日 平成27年9月14日 (2015.9.14)	ア
(86) 国際出願番号 PCT/EP2014/050556	B A S F S E
(87) 国際公開番号 W02014/111365	ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日 平成26年7月24日 (2014.7.24)	D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号 61/752, 509	
(32) 優先日 平成25年1月15日 (2013.1.15)	
(33) 優先権主張国 米国 (US)	
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 トリアンギュレンオリゴマー及びポリマー並びにそれらを正孔伝導性材料として用いる使用

(57) 【要約】
本発明は、熱的に安定な式 (I) のトリアンギュレンの p 型伝導性オリゴマー及びポリマー並びにそれらを色素増感太陽電池に用いる使用に関する。

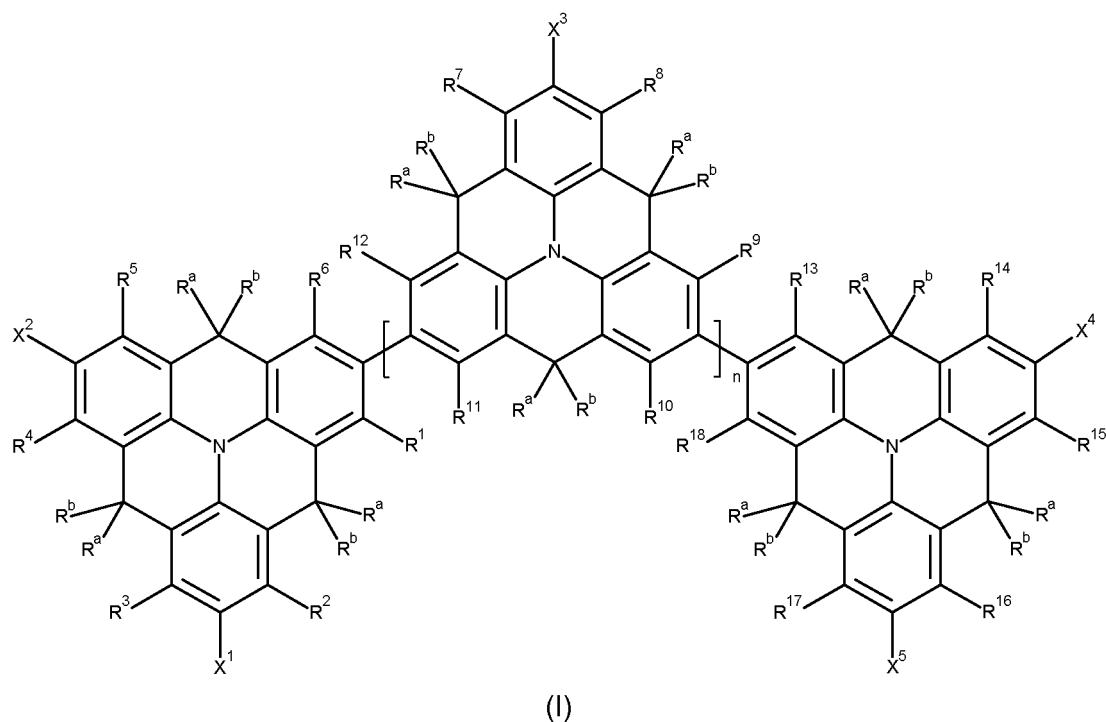


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 I

【化 1】



(式中、

nは0～100であり、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 は互いに独立して水素、F、Cl、Br、I、CN、
B(OR^c)₂、

ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、シアナト、チオシアナト、ホルミル、アシル、カルボ
キシ、カルボキシラート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、アルキルアミノカル
ボニル、ジアルキルアミノカルボニル、スルホ、スルホナート、スルホアミノ、スル
ファモイル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アミジノ、NE¹E²（ここでE¹
及びE²はそれぞれ独立して水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル
、アリール又はヘタリールから選択される）、

それぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、（モノアルキ
ル）アミノ、（ジアルキル）アミノ、シクロアルキル、シクロアルコキシ、シクロアルキ
ルチオ、（モノシクロアルキル）アミノ、（ジシクロアルキル）アミノ、ヘテロシクロア
ルキル、ヘテロシクロアルコキシ、ヘテロシクロアルキルチオ、（モノヘテロシクロアル
キル）アミノ、（ジヘテロシクロアルキル）アミノ、アリール、アリールオキシ、アリー
ルチオ、（モノアリール）アミノ、（ジアリール）アミノ、ヘタリール、ヘタリールオキ
シ、ヘタリールチオ、（モノヘタリール）アミノ及び（ジヘタリール）アミノから選択さ
れ、

ここで、R^cはそれぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、シクロアルキル又はアリー
ルから選択されるか、又は2つの基R^cが一緒にそれぞれの場合に非置換又は置換のC₂
～C₁₀-アルキレン、C₃～C₆-シクロアルキレン及びC₆～C₁₄-アリーレンか
ら選択される二価の橋かけ基を形成してよく、ここでC₂～C₁₀-アルキレン、C₃～
C₆-シクロアルキレン及びC₆～C₁₄-アリーレンは1つ以上の同一又は異なるC₁
～C₁₂-アルキル基を有してよく、

R^a及びR^bは互いに独立して水素及び非置換のC₁～C₆-アルキルから選択され、
R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、及び存在する

場合、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、互いに独立して水素、及びそれぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルカジエニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルコキシ、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキルオキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリールオキシから選択される)

の化合物。

【請求項 2】

n が 0 ～ 50 である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

n が 5、6、7、8 又は 9、特に 7 である、請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 4】

n が 16 ～ 100 の範囲、好ましくは、20 ～ 75 の範囲である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5】

基 R^a 及び R^b が全てメチルである、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 6】

基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、及び存在する場合、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} が全て水素である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の化合物。

20

【請求項 7】

基 X^3 が全て水素である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 8】

基 X^1 及び X^2 のうち 1 つが水素であり、他方が水素及び非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、シクロアルキル、アリール、アリールオキシ及びアリールチオから選択される、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 9】

基 X^4 及び X^5 のうち 1 つが水素であり、他方が水素及び非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、シクロアルキル、アリール、アリールオキシ及びアリールチオから選択される、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の化合物。

30

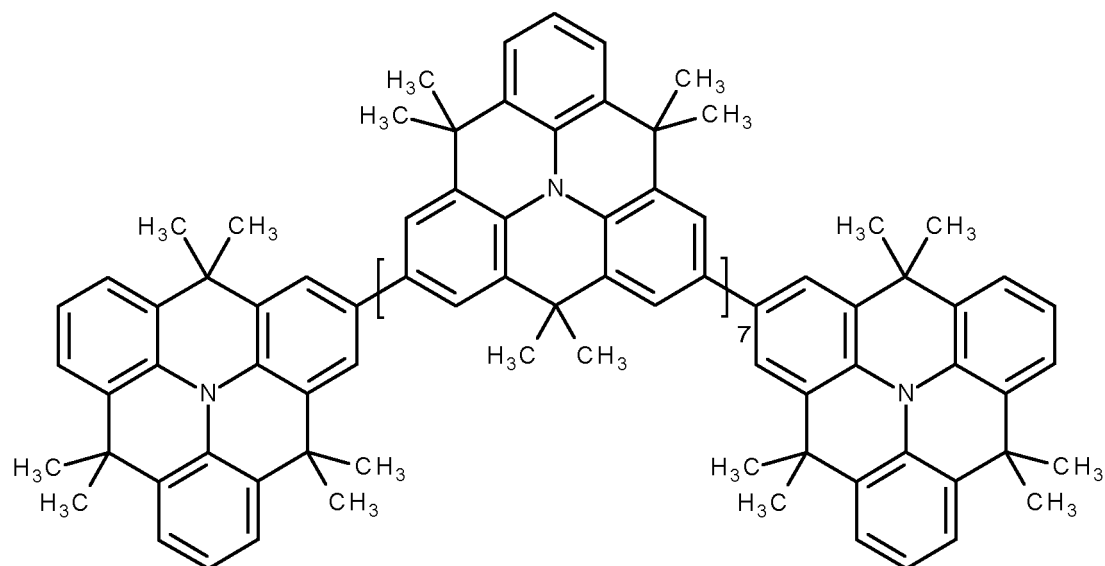
【請求項 10】

基 X^1 、 X^2 、 X^4 及び X^5 が全て水素である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 11】

式 (I. a)

【化 2】



10

(I.a)

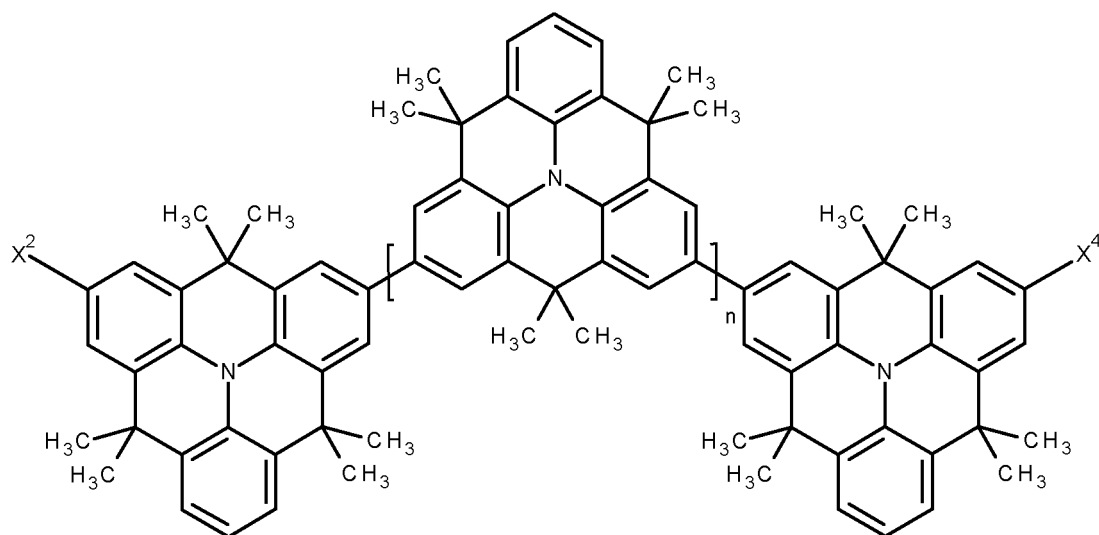
の化合物。

【請求項 12】

20

式 (I. b)

【化 3】



30

(I.b)

(式中、

40

n は 16 ~ 100 であり、

X² 及び X⁴ は互いに独立して水素、及びそれぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、(モノアルキル)アミノ、(ジアルキル)アミノ、シクロアルキル、シクロアルコキシ、シクロアルキルチオ、(モノシクロアルキル)アミノ、(ジシクロアルキル)アミノ、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルコキシ、ヘテロシクロアルキルチオ、(モノヘテロシクロアルキル)アミノ、(ジヘテロシクロアルキル)アミノ、アリール、アリールオキシ、アリールチオ、(モノアリール)アミノ、(ジアリール)アミノ、ヘタリール、ヘタリールオキシ、ヘタリールチオ、(モノヘタリール)アミノ及び(ジヘタリール)アミノから選択される)

の化合物。

50

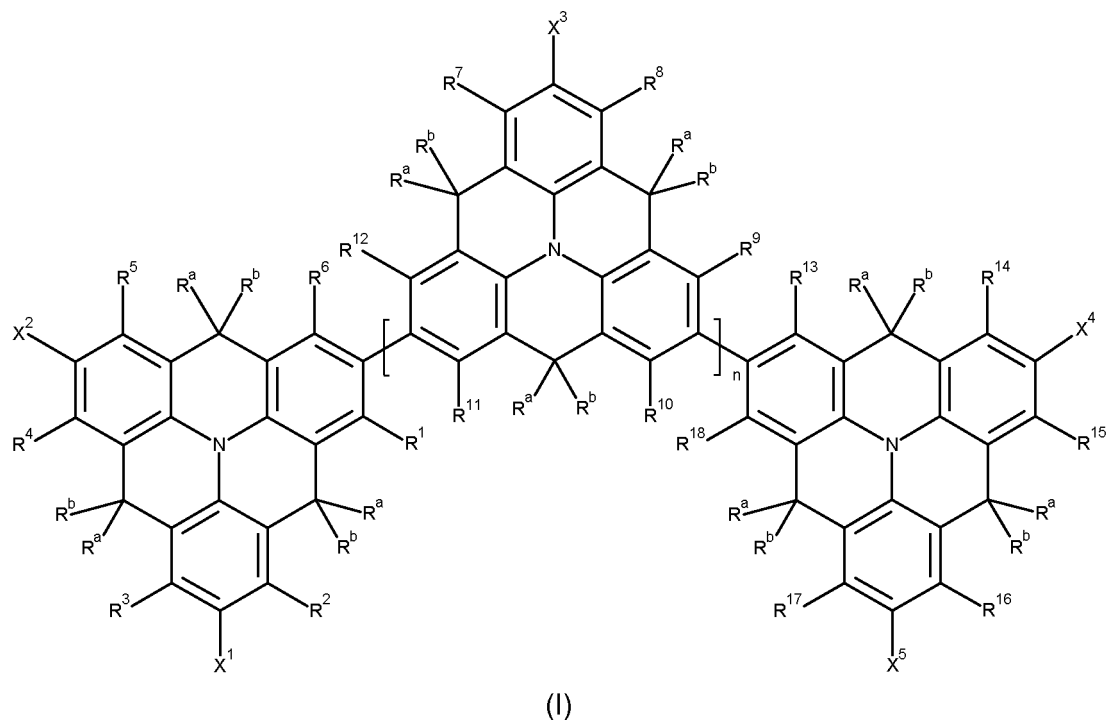
【請求項 1 3】

請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に規定される一般式 (I) の少なくとも 1 種の化合物を含む組成物。

【請求項 1 4】

式 I

【化 4】



10

20

(式中、

n は 0 ~ 100 であり、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 は互いに独立して水素、F、Cl、Br、I、CN、 $B(OR^c)_2$ 、

30

ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、シアナト、チオシアナト、ホルミル、アシル、カルボキシ、カルボキシラート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、スルホ、スルホナート、スルホアミノ、スルファモイル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アミジノ、 NE^1E^2 (ここで E^1 及び E^2 はそれぞれ独立して水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘタリールから選択される)、

及びそれぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、(モノアルキル)アミノ、(ジアルキル)アミノ、シクロアルキル、シクロアルコキシ、シクロアルキルチオ、(モノシクロアルキル)アミノ、(ジシクロアルキル)アミノ、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルコキシ、ヘテロシクロアルキルチオ、(モノヘテロシクロアルキル)アミノ、(ジヘテロシクロアルキル)アミノ、アリール、アリーロキシ、アリールチオ、(モノアリール)アミノ、(ジアリール)アミノ、ヘタリール、ヘタリールオキシ、ヘタリールチオ、(モノヘタリール)アミノ及び(ジヘタリール)アミノから選択され、

40

ここで、 R^c はそれぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、シクロアルキル又はアリールから選択されるか、又は 2 つの基 R^c が一緒にそれぞれの場合に非置換又は置換の $C_2 \sim C_{10}$ -アルキレン、 $C_3 \sim C_6$ -シクロアルキレン及び $C_6 \sim C_{14}$ -アリーレンから選択される二価の橋かけ基を形成してよく、ここで $C_2 \sim C_{10}$ -アルキレン、 $C_3 \sim C_6$ -シクロアルキレン及び $C_6 \sim C_{14}$ -アリーレンは 1 つ以上の同一又は異なる $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル基を有してよく、

50

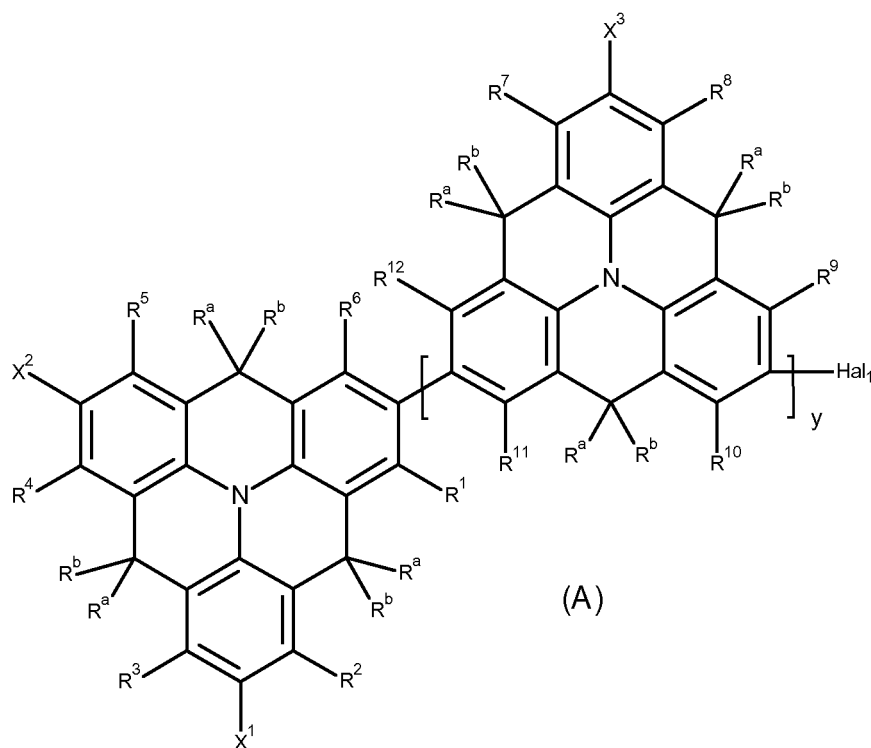
R^a 及び R^b は互いに独立して水素及び非置換の $C_1 \sim C_6$ -アルキルから選択され、
 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、及び存在する
 場合、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、互いに独立して水素、及びそれ
 ぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルカジエニル、ア
 ルキニル、シクロアルキル、シクロアルコキシ、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、
 ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキルオキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテ
 ロアリール及びヘテロアリールオキシから選択される)

の化合物の製造方法であって、

以下の式 (A)

【化 5】

10



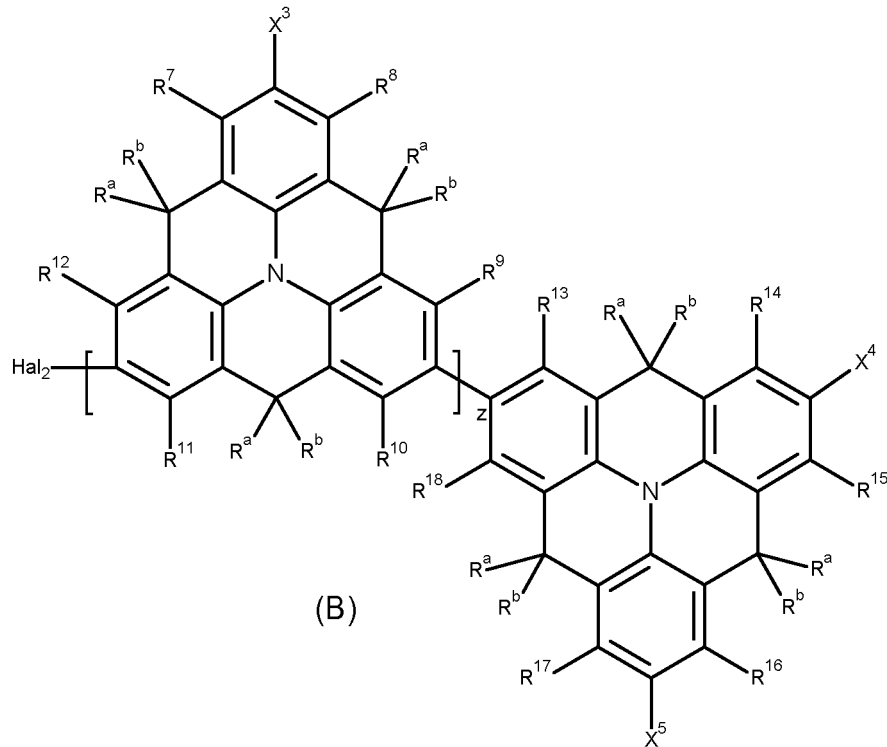
20

(A)

30

(式中、 y は $0 \sim (n - z)$ であり且つ Hal_1 は Cl 、 Br 又は I である)
 の化合物と、
 以下の式 (B)

【化 6】



10

20

(式中、 z は $0 \sim (n - y)$ であり且つ Hal_2 は Cl 、 Br 又は I である)
 の化合物とを、
 遷移金属含有触媒の存在下で
 反応させることを含むが、
 但し、 $y + z$ の合計が n であることを条件とする、前記製造方法。

【請求項 15】

遷移金属含有触媒がビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を含む、請求項 14 に記載の方法。

30

【請求項 16】

請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に規定される式 (I) の少なくとも 1 種の化合物又は請求項 13 に規定される組成物を含む色素増感型又はペロブスカイト型光電変換素子。

【請求項 17】

— 作用電極(アノード)の一部であるか又はこれを形成する導電層、
 — 半導体金属酸化物及び発色物質を含む感光層、
 — 請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に規定される式 (I) の少なくとも 1 種の化合物又は請求項 13 に規定される組成物を含む電荷輸送層、
 — 対向電極(カソード)の一部であるか又はこれを形成する導電層
 を含む、請求項 16 に記載の色素増感型光電変換素子。

40

【請求項 18】

— 作用電極(アノード)の一部であるか又はこれを形成する導電層、
 — ペロブスカイト吸収材料を含む感光層、
 — 請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に規定される少なくとも 1 種の式 (I) の化合物又は請求項 13 に規定される組成物を含む電荷輸送層、
 — 対向電極(カソード)の一部であるか又はこれを形成する導電層
 を含む、請求項 16 に記載のペロブスカイト型光電変換素子。

【請求項 19】

ペロブスカイト吸収材料が式 $(\text{R}^d \text{NH}_3) \text{PbX}^a_3$ (式中、 R^d は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -ア

50

ルキルであり且つ X^a は C l、B r 又は I である) の化合物から選択される、請求項 1 8 に記載のペロブスカイト型光電変換素子。

【請求項 2 0】

請求項 1 6 から 1 9 までのいずれか 1 項に記載の光電変換素子を含む太陽電池。

【請求項 2 1】

少なくとも 1 つのゲート構造を有する基板、ソース電極及びドレイン電極、並びに半導体材料として請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に規定される少なくとも 1 種の式 (I) の化合物又は請求項 1 3 に規定される組成物を含む、有機電界効果トランジスタ。

【請求項 2 2】

複数の有機電界効果トランジスタを含む基板であって、電界効果トランジスタのうち少なくとも一部が、請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に規定される少なくとも 1 種の式 (I) の化合物又は請求項 1 3 に規定される組成物を含む、前記基板。

10

【請求項 2 3】

上部電極、下部電極を含むエレクトロルミネセンス装置であって、前記電極のうち少なくとも 1 つが、透明な、電界発光層及び任意の補助層であり、その際、エレクトロルミネセンス装置が請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に規定される少なくとも 1 種の式 (I) の化合物又は請求項 1 3 に規定される組成物を含む、前記装置。

【請求項 2 4】

有機発光ダイオード (O L E D) の形態である、請求項 2 2 に記載のエレクトロルミネセンス装置。

20

【請求項 2 5】

請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に規定される少なくとも 1 種の式 (I) の化合物又は請求項 1 3 に規定される組成物を含む、有機太陽電池、特に、バルクヘテロ接合有機太陽電池。

【請求項 2 6】

請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に規定される式 (I) の化合物又は請求項 1 3 に規定される組成物を、正孔輸送材料 (p 型半導体) として色素増感型太陽電池に又はペロブスカイト型光電変換素子に用いる使用。

【請求項 2 7】

請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項に規定される一般式 I の化合物又は請求項 1 3 に規定される組成物を、有機エレクトロニクス用途に又は有機太陽電池に用いる使用。

30

【請求項 2 8】

請求項 2 5 に記載の有機電界効果トランジスタ及び有機太陽電池、特にバルクヘテロ接合有機太陽電池における使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

発明の属する技術分野

本発明は、熱的に安定なトリアンギュレンの p 型伝導性オリゴマー及びポリマー並びにそれらを有機エレクトロニクス、有機光電池、特に色素増感型ペロブスカイト系太陽電池に用いる使用に関する。

40

【0 0 0 2】

有機エレクトロニクス及び有機光電池は、主に、有機半導体層に基づく電子部品を製造するための新たな材料及び製造プロセスの開発に関するものである。これらには、特定の有機電界効果トランジスタ (O F E T)、有機エレクトロルミネッセンス素子 (以下、「 E L 」デバイスと略す) 及び有機太陽電池が含まれる。開発の大きな可能性は、例えば、記憶素子及び集積光電子デバイスにおける有機電界効果トランジスタに帰するものである。有機発光ダイオード (O L E D) の形態の E L 素子は、平坦な視覚表示装置を製造するための陰極線管及び液晶ディスプレイの代替として特に重要である。開発のための大きな可能性はまた、光誘起励起状態の最大輸送幅と高移動度 (高励起子拡散長さ) を有する新

50

規な有機材料に帰するものであり、従って、有利には、いわゆる励起子太陽電池における活性物質として使用するのに適している。かかる材料に基づく太陽電池を用いれば、一般に、非常に良好な量子収率を達成することが可能である。それぞれの使用条件の下で有利な特性、例えば、前述の用途に適した、良好な熱安定性及びUV安定性を有する有機半導体化合物に対する要求が強い。

【0003】

色素増感型太陽電池（「DSSC」）は、現在最も効率的な代替太陽電池技術の1つである。この技術の液体変形例では、12%を上回る効率が報告されている（例えば、Graetzelら、Science 2011、334、629～634頁）。

【0004】

DSSCの構造は、一般に、透明導電層、作用電極で被覆された透明基板（例えば、ガラス）に基づくものである。n型伝導性金属酸化物、例えば、約2～20μm厚さのナノ多孔質二酸化チタン層（TiO₂）は、一般に、この電極に又はその近傍に適用されている。その表面に、光感受性色素、例えば、ルテニウム錯体又は有機色素の単層が、通常、順番に吸収され、これが光吸収によって励起状態に変換され得る。対向電極は、任意に、金属、例えば、白金の触媒層を、数μmの厚さで有し得る。DSSCの機能は、光が色素によって吸収され、電子が励起した色素からn型半導体金属酸化膜半導体に移動し、その表面でアノードに移行する事実に基づくものである。液体DSSCでは、2つの電極間の領域がレドックス電解質、例えば、ヨウ素（I₂）及びヨウ化リチウム（LiI）の溶液で満たされており、このため、電池の前面及び背面の接点で確実に光電流を集めることができる。

【0005】

液体電解質を含む電池は、この技術のより広い使用を妨げる特別な欠点を有する。そのため、多くの場合、液体DSSCは、電極腐食や電解液漏れなどの深刻な問題を引き起こす有機液体電解質の使用に起因する耐久性の問題がある。従って、液体電解質の代わりに正孔伝導に使用され得る適切な代替物が探し求められている。その結果、様々な材料が、固体電解質／p型半導体としての適性について研究されてきた。

【0006】

様々な無機p型半導体、例えば、CuI、CuBr₃（S（C₄H₉）₂）又はCuSCNが、今日まで固体段階のDSSCでの使用が見出されてきた。CuIベースの固体DSSCを使用する場合、例えば、7%を上回る効率がHitoshi Sakamotoらによって報告されている（Organic Electronics 13（2012）、514～518頁）。

【0007】

正孔伝導性材料としてフッ素及び二フッ化錫ドーパントCsSnI₃を含み且つ約10%の効率を示す固体DSSCがIn Chungらによって報告された（Nature 第485巻、5月24日、2012年、486～490頁）。特に、ヨウ化化合物の欠点は腐食性である。

【0008】

低い分子量の有機p型半導体を用いて高い効率を達成することが可能である。例えば、WO98/48433A1号は、有機化合物、2,2',7,7'-テトラキス（N,N-ジ-*p*-メトキシフェニル-アミン）-9,9'-スピロビフルオレン（"スピロ-MeOTAD"）を正孔輸送材料としてDSSCに用いる使用を報告している。それにもかかわらず、スピロ-MeOTADの熱安定性は、まだ改善の余地がある。

【0009】

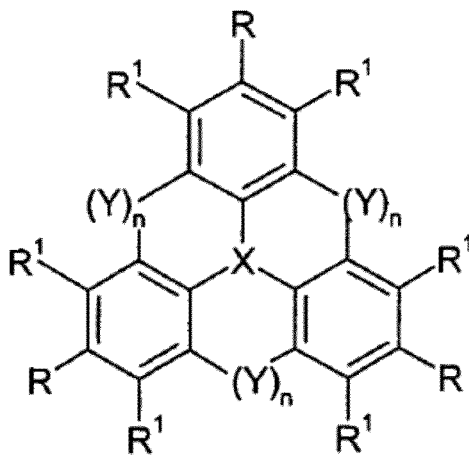
有機ポリマーも非腐食性の固体p型半導体として使用される。その例としては、ポリピロール、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）、カルバゾール系ポリマー、ポリアニリン、ポリ（4-ウンデシル-2,2'-ビチオフェン）、ポリ（3-オクチルチオフェン）、ポリ（トリフェニルジアミン）及びポリ（N-ビニルカルバゾール）が挙げられる。ポリ（N-ビニルカルバゾール）の場合、ポリマーが典型的には純粋な形で使用されていないが、通常、添加剤との混合物で使用されていても、効率は、インサイチュで重合された、PEDOT（ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン））を用いて2%に達

し、更に、2.9%の効率も達成された（Xiaら、J. Phys. Chem. C 2008, 112, 11569）。Peter, K.はAppl. Phys. A 2004, 79, 65において概念を記載しており、その際、ポリマーのp型半導体がRu色素に直接結合されている。

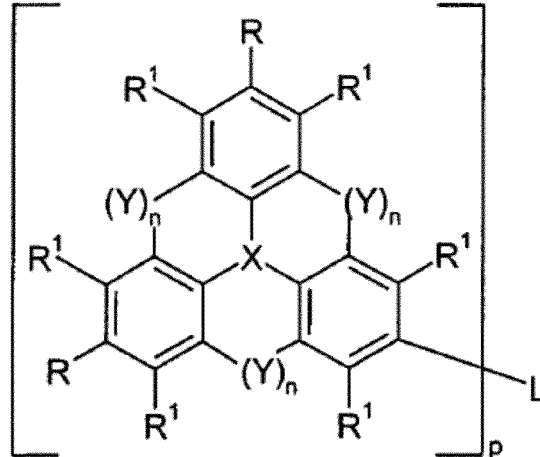
【0010】

WO2007/031165A2号は、以下の式（1）及び（2）

【化1】



式(1)



式(2)

10

20

（式中、pは、L基の価数に応じて2～6である）
の化合物、並びにこれらの化合物を、エレクトロルミネセンスデバイス、例えば、OLED及びOFETに用いる使用を記載している。具体的な化合物は、中心コアとしてたった1つの（ヘテロ）トリアンギュレン部分を含む。

【0011】

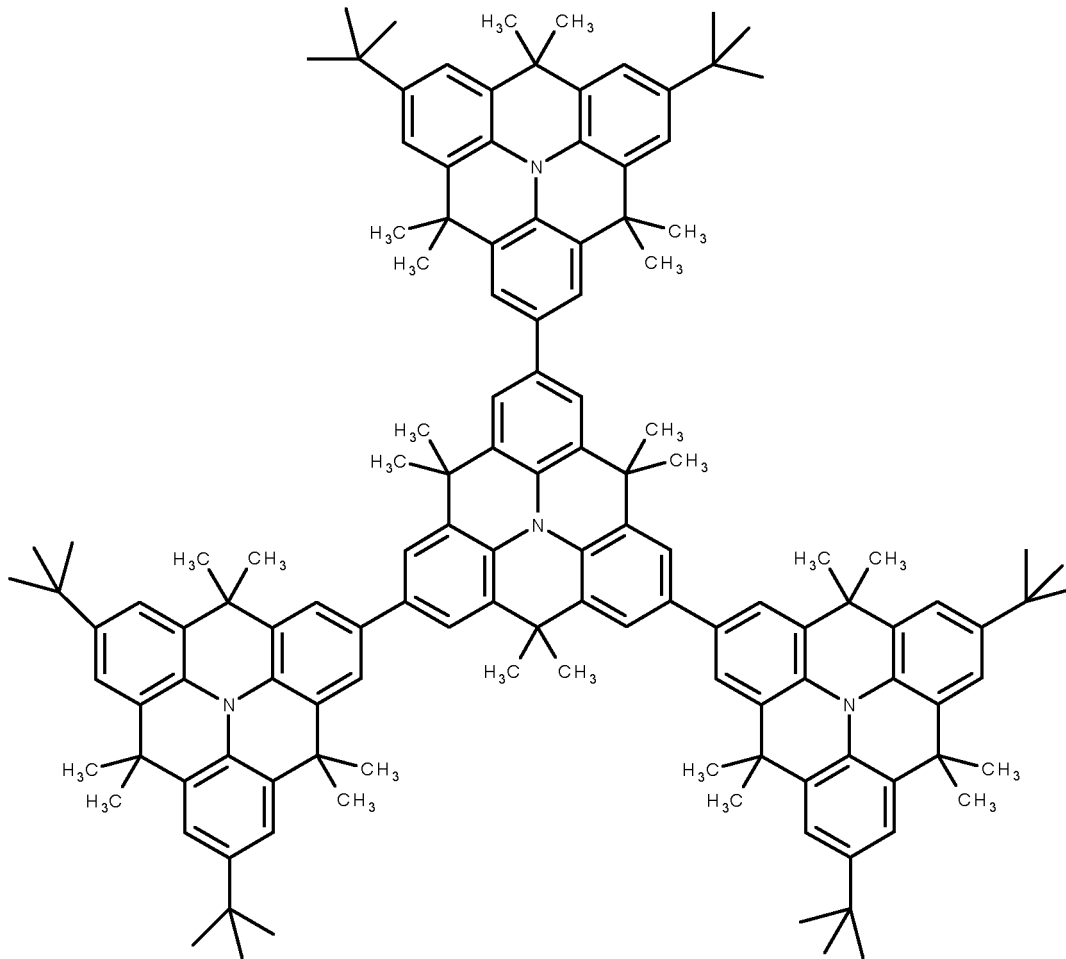
Tetrahedron 65 (2009年), 4455～4463頁は、周辺枝としてのカルバゾールデンドロンと中心コアとしてのトリアンギュレンを有する星型ドナー－アクセプターデンドリマーの合成、特性評価及びエレクトロルミネセンス特性を記載している。

【0012】

J. Mater. Chem., 2012, 22, 15397～15404頁は、エレクトロルミネセントデバイスのための正孔輸送材料としてのブリッジトリアリールアミンスターバーストオリゴマーを記載している。この論文は、とりわけ、以下の式：

30

【化 2】



のトリアングレンテトラマーを開示している。

【0013】

この文書では、オリゴマーの非線形構造が、用途特性、例えば、良好な溶解性及び高い熱耐久性にとって非常に重要であると考えられる。著者は、DSC（示差走査熱量測定）測定以外のデバイスデータを示していない。しかしながら、DSCは、デバイスの条件がはるかに複雑である（例えば、異なる材料/インタフェース）ため、多くの場合、デバイスの性能と相関することができない。

【0014】

固体DSSCの製造における新たな進展は、有機金属ペロブスカイトを集光性化合物として用いる使用である。H.-S. Kimらは、Scientific Reports, 2 : 59, DOI: 10.1038 / srep00591において、9%を超える効率を有するヨウ化鉛ペロブスカイト増感型太陽電池を記載している。これらの電池では、メチルアンモニウムヨウ化鉛のペロブスカイトナノ粒子は、透明n型半導体としてのメソポーラスTiO₂とp型正孔伝導体としてのスピロMeOTADとを組み合わせた吸収体材料として使用されている。

【0015】

M. M. Leeらは、Sciencexpress, 4 October 2012, 10. 1126 / science.1228604において、メソ超構造有機金属ハロゲン化物ペロブスカイトに基づくハイブリッド太陽電池を記載している。これらの電池では、メソポーラスアルミナが、二酸化チタンの代わりに使用されている。これらの電池では、Al₂O₃はn型酸化物として機能しないが、デバイスが構成される際のメソスケールの「足場」の役目を果たす。従って、著者らは、もはやデバイスを「増感」太陽電池として示さず、2成分ハイブリッド太陽電池又は「メソ超構造太陽電池」として示す。

【0016】

10

20

30

40

50

Jeong-Hyeok Imらは、Nanoscale Research lettersにおいて、ナノ結晶 2Hペロブスカイト型新規増感剤 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$) PbI_3 の合成、構造及び光起電性を記載している。

【0017】

本発明の課題は、p型半導体として、様々な適用分野、特に、太陽電池、とりわけ、固体状態の正孔伝導体に基づく太陽電池において有利に使用され得る化合物を提供することである。これらの適用特性に関して、これらの化合物は、良好な熱安定性と良好な正孔導電性を有するべきである。

【0018】

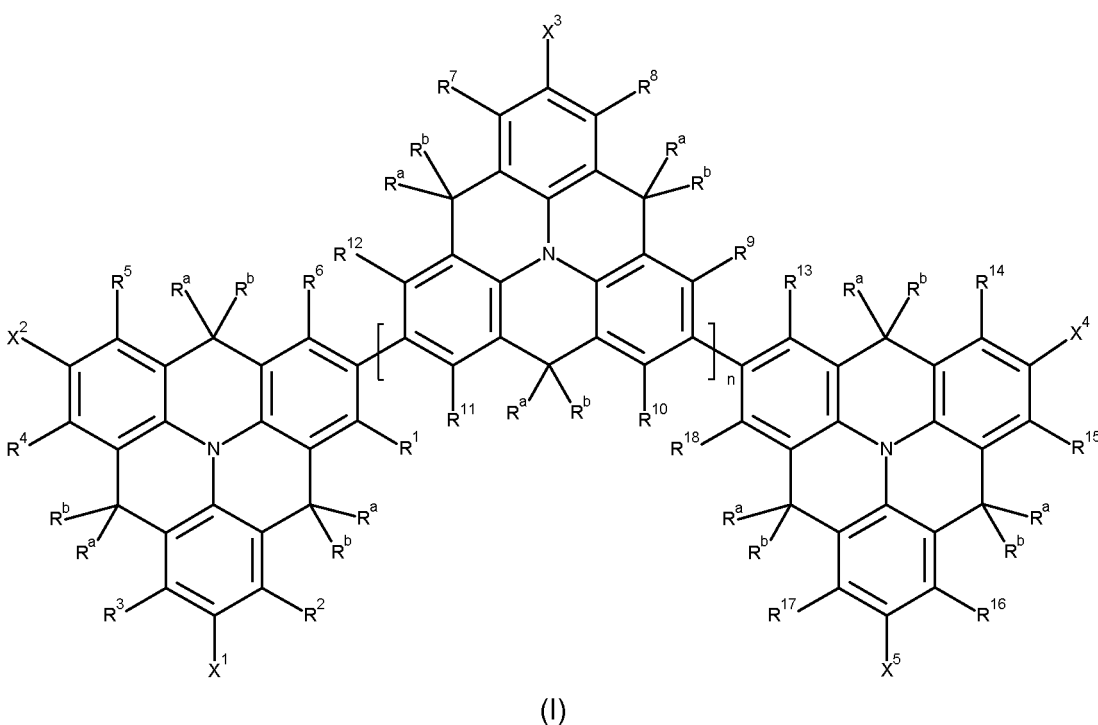
ここで驚くことに、この課題が、直鎖状トリアンギュレンオリゴマー及びポリマーによって達成されることが判明した。

【0019】

発明の概要

本発明の第1の態様によれば、一般式 I

【化3】



(式中、

n は $0 \sim 100$ であり、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 は互いに独立して水素、F、Cl、Br、I、CN、 $\text{B}(\text{OR}^c)_2$ 、

ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、シアナト、チオシアナト、ホルミル、アシル、カルボキシ、カルボキシレート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、アルキルアミノカルボニル、ジアルキルアミノカルボニル、スルホ、スルホネート、スルホアミノ、スルファモイル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アミジノ、 NE^1E^2 から選択され、ここで、 E^1 及び E^2 はそれぞれ独立して水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘタリールから選択され、

それぞれの場合に、非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、(モノアルキル)アミノ、(ジアルキル)アミノ、シクロアルキル、シクロアルコキシ、シクロアルキルチオ、(モノシクロアルキル)アミノ、(ジシクロアルキル)アミノ、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルコキシ、ヘテロシクロアルキルチオ、(モノヘテロシクロアルキル)アミノ、(ジヘテロシクロアルキル)アミノ、アリール、アリールオキシ、ア

リールチオ、(モノアリール)アミノ、(ジアリール)アミノ、ヘタリール、ヘタリールオキシ、ヘタリールチオ、(モノヘタリール)アミノ及び(ジヘタリール)アミノから選択され、

ここで、 R^c はそれぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、シクロアルキル又はアリールから選択されるか、又は2つの基 R^c が一緒にそれぞれの場合に非置換又は置換の $C_2 \sim C_{10}$ -アルキレン、 $C_3 \sim C_6$ -シクロアルキレン及び $C_6 \sim C_{14}$ -アリーレンから選択される二価の橋かけ基を形成してよく、ここで、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキレン、 $C_3 \sim C_6$ -シクロアルキレン及び $C_6 \sim C_{14}$ -アリーレンは、1つ以上の同一又は異なる $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル基を有してよく、

R^a 及び R^b は、互いに独立して、水素及び非置換の $C_1 \sim C_6$ -アルキルから選択され

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、及び存在する場合、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、互いに独立して、水素、及びそれぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルカジエニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルコキシ、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキルオキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリールオキシから選択される)

の化合物が提供される。

【0020】

本発明の更なる対象は、上記及び下記に定義される一般式 (I) の少なくとも1種の化合物を含む組成物に関する。

【0021】

本発明の更なる対象は、式 (I) の化合物の製造方法に関する。

【0022】

本発明の更なる対象は、色素増感型光電変換素子及び光電セル、好ましくはかかる素子を含む、太陽電池に関する。

【0023】

好ましい実施態様は、色素増感型光電変換素子であって、

- 作用電極 (アノード) の一部であるか又はそれを形成する導電層、
 - 半導体金属酸化物及び発色物質を含む感光層、
 - 上記及び下記で定義される式 (I) の少なくとも1種の化合物を含む電荷輸送層、
 - 対向電極 (カソード) の一部であるか又はそれを形成する導電層
- を含む、前記色素増感型光電変換素子である。

【0024】

本発明の更なる対象は、ペロブスカイト型光電変換素子及び光電セル、好ましくは、かかる素子を含む、太陽電池に関する。

【0025】

光電セルは、色素増感型光電変換素子を含み且つ電気回路の一部である。

【0026】

好ましい実施態様は、ペロブスカイト型光電変換素子であって、

- 作用電極 (アノード) の一部であるか又はそれを形成する導電層、
 - ペロブスカイト吸収材料を含む感光層、
 - 上記及び下記で定義される少なくとも1種の式 (I) の化合物を含む電荷輸送層、
 - 対向電極 (カソード) の一部であるか又はそれを形成する導電層
- を含む、前記ペロブスカイト型光電変換素子である。

【0027】

本発明の更なる対象は、上記及び下記で定義される式 (I) の化合物又は式 (I) の少なくとも1種の化合物を含む組成物を、色素増感型光電変換素子に用いる使用に関する。これは特に、式 (I) の化合物又は式 (I) の少なくとも1種の化合物を含む組成物を、正孔輸送材料 (p型半導体) として色素増感型太陽電池に用いる使用に関する。

【0028】

本発明の更なる対象は、上記及び下記に定義される式（I）の化合物又は式（I）の少なくとも1種の化合物を含む組成物を、有機エレクトロニクス用途又は有機太陽電池、特に有機電界効果トランジスタ及び有機太陽電池に用いる使用に関する。

【0029】

図面の簡単な説明

図1は、正孔輸送材料（HTM）として実施例11のトリアンギュレンモノマーを含むDSSC又は正孔輸送材料（HTM）としてスピロMeOTADを含むDSSCの寿命にわたる効率（ η ）の比較を示す。

【0030】

発明の詳細な説明

好ましくは、一般式（I）の化合物は直鎖状構造を有する。本発明の意味において、直鎖状構造は、トリアンギュレン繰り返し単位が直接結合を介して2つを上回る更なるトリアンギュレン繰り返し単位に全く結合されていないことを意味する。特に、一般式（I）の化合物は、例えば、J. Mater. Chem., 2012年, 22, 15397~15404頁に記載されるようなスターバースト構造を有していない。

【0031】

本発明の文脈において、「ペロブスカイト型光電変換素子」との表現は、ペロブスカイト成分がn型半導体金属酸化物（例えば、二酸化チタン）と組み合わせて使用される素子並びにペロブスカイト成分が吸収体としてだけでなく、n型導電体としても使用される素子を意味する。これらのセルでは、ペロブスカイト成分は、n型酸化物（例えば、 Al_2O_3 ）として機能しない担体材料と組み合わせて使用される。

【0032】

「ハロゲン」との表現は、それぞれの場合に、フッ素、臭素、塩素又はヨウ素、特に塩素、臭素又はヨウ素を意味する。

【0033】

本願明細書で使用される、「非置換又は置換のアルキル、アルケニル、アルカジエニル、アルキニル、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール」との表現は、非置換又は置換のアルキル、非置換又は置換のアルケニル、非置換又は置換のアルカジエニル、非置換又は置換のアルキニル、非置換又は置換のシクロアルキル、非置換又は置換のビスシクロアルキル、非置換又は置換のシクロアルケニル、非置換又は置換のヘテロシクロアルキル、非置換又は置換のアリール又は非置換又は置換のヘテロアリールを指す。

【0034】

本発明の文脈において、「非置換又は置換アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、（モノアルキル）アミノ、（ジアルキル）アミノ、シクロアルキル、シクロアルコキシ、シクロアルキルチオ、（モノシクロアルキル）アミノ、（ジシクロアルキル）アミノ、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルコキシ、ヘテロシクロアルキルチオ、（モノヘテロシクロアルキル）アミノ、（ジヘテロシクロアルキル）アミノ、アリール、アリールオキシ、アリールチオ、（モノアリール）アミノ、（ジアリール）アミノ、ヘタリール、ヘタリールオキシ、ヘタリールチオ、（モノヘタリール）アミノ及び（ジヘタリール）アミノ」との表現は、非置換又は置換のアルキル、非置換又は置換のアルコキシ、非置換又は置換のアルキルチオ、非置換又は置換の（モノアルキル）アミノ、非置換又は置換の（ジアルキル）アミノ、非置換又は置換のシクロアルキル、非置換又は置換のシクロアルコキシ、非置換又は置換のシクロアルキルチオ、非置換又は置換の（モノシクロアルキル）アミノ、非置換又は置換の（ジシクロアルキル）アミノ、非置換又は置換のヘテロシクロアルキル、非置換又は置換のヘテロシクロアルコキシ、非置換又は置換のヘテロシクロアルキルチオ、非置換又は置換の（モノヘテロシクロアルキル）アミノ、非置換又は置換の（ジヘテロシクロアルキル）アミノ、非置換又は置換のアリール、非置換又は置換のアリールオキシ、非置換又は置換のアリールチオ、非置換又は置換の（モノアリール）アミノ、非置

10

20

30

40

50

換又は置換の（ジアリール）アミノ、非置換又は置換のヘタリール、非置換又は置換のヘタリールオキシ、非置換又は置換のヘタリールチオ、非置換又は置換の（モノヘタリール）アミノ及び非置換又は置換の（ジヘタリール）アミノを表す。

【0035】

本発明の文脈において、「アルキル」との表現は、直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基を含む。アルキルは好ましくは $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、更に好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、最も好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルである。アルキル基の例は、特に、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、 n -ペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、ネオ-ペンチル、 n -ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、 n -ヘプチル、1-メチルヘキシル、2-メチルヘキシル、1-エチルペンチル、1-プロピルブチル、2-エチルペンチル、 n -オクチル、1-メチルヘプチル、2-メチルヘプチル、1-エチルヘキシル、2-エチルヘキシル、1-プロピルペンチル、2-プロピルペンチル、 n -ノニル、1-メチルオクチル、2-メチルオクチル、1-エチルヘプチル、2-エチルヘプチル、1-プロピルヘキシル、2-プロピルヘキシル、1-ブチルペンチル、 n -デシル、2-メチルデシル、1-メチルノニル、2-メチルノニル、1-エチルオクチル、2-エチルオクチル、1-プロピルヘプチル、2-プロピルヘプチル、1-ブチルヘキシル、2-ブチルヘキシル、 n -ウンデシル、2-エチルノニル、1-プロピルオクチル、2-プロピルオクチル、1-ブチルヘプチル、2-ブチルヘプチル、1-ペンチルヘキシル、 n -ドデシル、2-エチルデシル、2-プロピルノニル、1-ブチルオクチル、2-ブチルオクチル、1-ペンチルヘプチル、2-ペンチルヘプチル、2-プロピルデシル、 n -トリデシル、1-ペンチルオクチル、2-ペンチルオクチル、1-ヘキシルヘプチル、2-ブチルノニル、 n -テトラデシル、1-ヘキシルオクチル、2-ヘキシルオクチル、2-ペンチルノニル、2-ヘキシルノニル、2-ペンチルデシル、2-ブチルデシル、 n -ヘキサデシル、1-ヘプチルオクチル、2-ヘプチルノニル、2-ヘキシルデシル、2-ヘプチルデシル、 n -オクタデシル、2-オクチルデシル、 n -エイコシル、2-ノニルウンデシル、2-オクチルウンデシル、2-ヘプチルウンデシル、2-ヘキシルウンデシル、2-ペンチルウンデシル、2-ブチルウンデシル、2-プロピルウンデシル、2-エチルウンデシル、2-メチルウンデシル、2-デシルドデシル、2-ノニルドデシル、2-オクチルドデシル、2-ヘプチルドデシル、2-ヘキシルドデシル、2-ペンチルドデシル、2-ブチルドデシル、2-プロピルドデシル、2-エチルドデシル、2-メチルドデシル、2-ウンデシルトリデシル、2-デシルトリデシル、2-ノニルトリデシル、2-オクチルトリデシル、2-ヘプチルトリデシル、2-ヘキシルトリデシル、2-ペンチルトリデシル、2-ブチルトリデシル、2-プロピルトリデシル、2-エチルトリデシル、2-メチルトリデシル、2-ウンデシルテトラデシル、2-デシルテトラデシル、2-ノニルテトラデシル、2-オクチルテトラデシル、2-ヘチルテトラデシル (hetyltetradecyl)、2-ヘキシルテトラデシル、2-ペンチルテトラデシル、2-ブチルテトラデシル、2-プロピルテトラデシル、2-エチルテトラデシル、2-メチルテトラデシル、2-テトラデシルヘキサデシル、2-トリデシルヘキサデシル、2-ドデシルヘキサデシル、2-ウンデシルヘキサデシル、2-デシルヘキサデシル、2-ノニルヘキサデシル、2-オクチルヘキサデシル、2-ヘプチルヘキサデシル、2-ヘキシルヘキサデシル、2-ペンチルヘキサデシル、2-ブチルヘキサデシル、2-プロピルヘキサデシル、2-エチルヘキサデシル、2-メチルヘキサデシル、2-ドデシルオクタデシル、2-ウンデシルオクタデシル、2-デシルオクタデシル、2-ノニルオクタデシル、2-オクチルオクタデシル、2-ヘプチルオクタデシル、2-ヘキシルオクタデシル、2-ペンチルオクタデシル、2-ブチルオクタデシル、2-プロピルオクタデシル、2-エチルオクタデシル、2-メチルオクタデシル、2-デシルエイコサニル、2-ノニルエイコサニル、2-オクチルエイコサニル、2-ヘプチルエイコサニル、2-ヘキシルエイコサニル、2-ペンチルエイコサニル、2-ブチルエイコサニル、2-プロピルエイコサニル、2-エチルエイコサニル、2-メチルエイコサニル、2-オクタ

デシルドコサニル、2-ヘプタデシルドコサニル、2-ヘキサデシルドコサニル、2-ペンタデシルドコサニル、2-テトラデシルドコサニル、2-トリデシルドコサニル、2-ウンデシルドコサニル、2-デシルドコサニル、2-ノニルドコサニル、2-オクチルドコサニル、2-ヘプチルドコサニル、2-ヘキシルドコサニル、2-ペンチルドコサニル、2-ブチルドコサニル、2-プロピルドコサニル、2-エチルドコサニル、2-メチルドコサニル、2-ドコサニルテトラコサニル、2-ヘキサデシルテトラコサニル、2-ペンタデシルテトラコサニル、2-ペンタデシルテトラコサニル、2-テトラデシルテトラコサニル、2-トリデシルテトラコサニル、2-ドデシルテトラコサニル、2-ウンデシルテトラコサニル、2-デシルテトラコサニル、2-ノニルテトラコサニル、2-オクチルテトラコサニル、2-ヘプチルテトラコサニル、2-ヘキシルテトラコサニル、2-ペンチルテトラコサニル、2-ブチルテトラコサニル、2-プロピルテトラコサニル、2-エチルテトラコサニル、2-メチルテトラコサニル、2-ドデシルオクタコサニル、2-ウンデシルオクタコサニル、2-デシルオクタコサニル、2-ノニルオクタコサニル、2-オクチルオクタコサニル、2-ヘプチルオクタコサニル、2-ヘキシルオクタコサニル、2-ペンチルオクタコサニル、2-ブチルオクタコサニル、2-プロピルオクタコサニル、2-エチルオクタコサニル及び2-メチルオクタコサニルである。

10

【0036】

アルキルとの表現は、炭素鎖が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^n-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 及び／又は $-S(=O)_2-$ から選択される1つ以上の非隣接基によって中断され得るアルキル基も含む。 R^n は好ましくは水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘタリールである。

20

【0037】

置換アルキル基は、アルキル鎖の長さに応じて、1つ以上の（例えば、1つ、2つ、3つ、4つ、5つ又は5を上回る）置換基を有し得る。これらは好ましくはそれぞれ独立して、 Si （アルキル） $(O-Si(アルキル))_2$ 、 Si （アリール） $(O-Si(アルキル))_2$ 、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘタリール、フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシル、メルカプト、シアノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、アシル、 $COOH$ 、カルボキシレート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、 SO_3H 、スルホネート、スルファミノ、スルファミド、アミジノ、 NE^1E^2 （ここで E^1 及び E^2 は、それぞれ独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘタリールである）から選択される。アルキル基のシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘタリール置換基も同様に非置換又は置換されてよく；適切な置換基は、これらの基について以下に記載される置換基である。

30

【0038】

カルボキシレート及びスルホネートは、それぞれ、カルボン酸官能基とスルホン酸官能基、特に金属カルボキシレート又はスルホネート、カルボン酸エステル又はスルホン酸エステル官能基又はカルボキサミド又はスルホンアミド官能基の誘導体を表す。かかる誘導体としては、例えば、 $C_1 \sim C_4$ -アルカノール、例えば、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 sec -ブタノール及び $tert$ -ブタノールとのエステルが挙げられる。

40

【0039】

アルキルに関する上記の説明は、アルコキシ、アルキルチオ（＝アルキルスルファニル）、モノアルキルアミノ及びジアルキルアルキルにおけるアルキル部分にも当てはまる。

【0040】

アルキレンは、1～10個、特に1～4個の炭素原子を有する直鎖状飽和炭化水素鎖、例えば、エタン-1，2-ジイル、プロパン-1，3-ジイル、ブタン-1，4-ジイル、ペンタン-1，5-ジイル又はヘキサン-1，6-ジイルを表す。

【0041】

本発明の文脈において、「シクロアルキル」との用語は、通常、3～20個、好ましくは3～12個、更に好ましくは5～12個の炭素原子を有する単環式、二環式又は三環式

50

炭化水素基、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、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、シクロドデシル、シクロペンタデシル、ノルボルニル、ビスクロ〔2. 2. 2〕オクチル又はアダマンチルを意味する。

【0042】

置換シクロアルキル基は、環の大きさに応じて、1つ以上の（例えば、1つ、2つ、3つ、4つ、5つ又は5を上回る）置換基を有し得る。これらは好ましくはそれぞれ独立して、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘタリール、フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシル、メルカプト、シアノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、アシル、COOH、カルボキシレート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、SO₃H、スルホネート、スルファミノ、スルファミド、アミジノ、NE³E⁴（ここでE³及びE⁴は、それぞれ独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘタリールである）から選択される。置換基の場合、シクロアルキル基は、好ましくは、1つ以上、例えば、1つ、2つ、3つ、4つ、又は5つのC₁～C₆-アルキル基を有する。置換されたシクロアルキル基の例は、特に、2-及び3-メチルシクロペンチル、2-及び3-エチルシクロペンチル、2-、3-及び4-メチルシクロヘキシル、2-、3-及び4-エチルシクロヘキシル、2-、3-及び4-プロピルシクロヘキシル、2-、3-及び4-イソプロピルシクロヘキシル、2-、3-及び4-ブチルシクロヘキシル、2-、3-及び4-sec-ブチルシクロヘキシル、2-、3-及び4-tert-ブチルシクロヘキシル、2-、3-及び4-メチルシクロヘプチル、2-、3-及び4-エチルシクロヘプチル、2-、3-及び4-プロピルシクロヘプチル、2-、3-及び4-イソプロピルシクロヘプチル、2-、3-及び4-ブチルシクロヘプチル、2-、3-及び4-sec-ブチルシクロヘプチル、2-、3-及び4-tert-ブチルシクロヘプチル、2-、3-、4-及び5-メチルシクロオクチル、2-、3-、4-及び5-エチルシクロオクチル、2-、3-、4-及び5-プロピルシクロオクチルである。

【0043】

シクロアルキルに関する上記の説明は、シクロアルコキシ、シクロアルキルチオ（＝シクロアルキルスルファニル）、モノシクロアルキルアミノ及びジシクロアルキルアミノのシクロアルキル部分にも当てはまる。

【0044】

本発明の文脈において、「アリール」との用語は、単環式又は多環式芳香族炭化水素基を意味する。アリールは通常、6～24個の炭素原子、好ましくは6～20個の炭素原子、特に6～14個の炭素原子を環員として有する芳香族基である。アリールは好ましくはフェニル、ナフチル、インデニル、フルオレニル、アントラセニル、フェナントレニル、ナフタセニル、クリセニル、ピレニル、コロネニル、ペリレニル等、更に好ましくはフェニル又はナフチルである。

【0045】

置換アリールは、その環系の数及び大きさに応じて、1つ以上の（例えば、1つ、2つ、3つ、4つ、5つ又は5を上回る）置換基を有し得る。これらは好ましくはそれぞれ独立して、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘタリール、フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシル、メルカプト、シアノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、アシル、COOH、カルボキシレート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、O-Si（アリール）₃、Si（アルキル）（O-Si（アルキル）₃）₂、Si（アリール）（O-Si（アルキル）₃）₂、SO₃H、スルホネート、スルファミノ、スルファミド、アミジノ、NE⁵E⁶（ここでE⁵及びE⁶はそれぞれ独立して水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘタリールである）から選択される。アリール上のアルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、アルキルチオ、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘタリール置換基も同様に非置換又は置換され得る。これらの基については、上記の置換基を参照されたい。アリール上の置換基は好ましくはアルキル、アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ

、アリール、フッ素、塩素、臭素、シアノ及びニトロから選択される。置換アリールは、更に好ましくは、一般に1つ、2つ、3つ、4つ又は5つ、好ましくは1つ、2つ又は3つの置換基を有する置換フェニルである。

【0046】

置換アリールは、好ましくは、少なくとも1つのアルキル基によって置換されたアリール（以下、アルキルアリールとも呼ばれる「アルカリール」）である。アルカリール基は、芳香環系の大きさに応じて、1つ以上の（例えば、1つ、2つ、3つ、4つ、5つ、6つ、7つ、8つ、9つ又は9を上回る）アルキル置換基を有し得る。アルキル置換基は非置換又は置換され得る。これに関しては、非置換又は置換のアルキルに関する上記の記載を参照されたい。好ましい実施態様では、アルカリール基は、専ら非置換のアルキル置換基を有する。アルカリールは好ましくは、1つ、2つ、3つ、4つ又は5つ、好ましくは1つ、2つ又は3つ、更に好ましくは1つ又は2つのアルキル置換基を有するフェニルである。

【0047】

1つ以上の基を有するアリールは、例えば、2-、3-及び4-メチルフェニル、2, 4-、2, 5-、3, 5-及び2, 6-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2-、3-及び4-エチルフェニル、2, 4-、2, 5-、3, 5-及び2, 6-ジエチルフェニル、2, 4, 6-トリエチルフェニル、2-、3-及び4-プロピルフェニル、2, 4-、2, 5-、3, 5-及び2, 6-ジプロピルフェニル、2, 4, 6-トリプロピルフェニル、2-、3-及び4-イソプロピルフェニル、2, 4-、2, 5-、3, 5-及び2, 6-ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6-トリーイソプロピルフェニル、2-、3-及び4-ブチルフェニル、2, 4-、2, 5-、3, 5-及び2, 6-ジブチルフェニル、2, 4, 6-トリブチルフェニル、2-、3-及び4-イソブチルフェニル、2, 4-、2, 5-、3, 5-及び2, 6-ジイソブチルフェニル、2, 4, 6-トリーイソブチルフェニル、2-、3-及び4-sec-ブチルフェニル、2, 4-、2, 5-、3, 5-及び2, 6-ジsec-ブチルフェニル、2, 4, 6-トリーsec-ブチルフェニル、2-、3-及び4-tert-ブチルフェニル、2, 4-、2, 5-、3, 5-及び2, 6-ジtert-ブチルフェニル及び2, 4, 6-トリーtert-ブチルフェニル；2-、3-及び4-メトキシフェニル、2, 4-、2, 5-、3, 5-及び2, 6-ジメトキシフェニル、2, 4, 6-トリメトキシフェニル、2-、3-及び4-エトキシフェニル、2, 4-、2, 5-、3, 5-及び2, 6-ジエトキシフェニル、2, 4, 6-トリエトキシフェニル、2-、3-及び4-プロポキシフェニル、2, 4-、2, 5-、3, 5-及び2, 6-ジプロポキシフェニル、2-、3-及び4-イソプロポキシフェニル、2, 4-、2, 5-、3, 5-及び2, 6-ジイソプロポキシフェニル及び2-、3-及び4-ブトキシフェニル；2-、3-及び4-クロロフェニル、（2-クロロ-6-メチル）フェニル、（2-クロロ-6-エチル）フェニル、（4-クロロ-6-メチル）フェニル、（4-クロロ-6-エチル）フェニルである。

【0048】

アリールに関する上記の説明は、アリールオキシ、アリールチオ（＝アリールスルファニル）、モノアリールアミノ及びジアリールアミノにおけるアリール部分にも当てはまる。

【0049】

本発明の文脈において、「ヘテロシクロアルキル」との表現は、非芳香族、不飽和又は完全に飽和した、通常5～8個の環原子、好ましくは5個又は6個の環原子を有する脂環式基を含む。ヘテロシクロアルキル基では、対応するシクロアルキル基と比較して、1個、2個、3個、4個又は4個を上回る環原子がヘテロ原子又はヘテロ原子含有基によって置換されている。ヘテロ原子又はヘテロ原子含有基は、好ましくは、-O-、-S-、-NR^e-、-C(=O)-、-S(=O)-及び/又は-S(=O)₂-から選択される。R^eは好ましくは水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘタリールである。ヘテロシクロアルキルは、非置換であるか又は任意に1つ以上、

例えば、1つ、2つ、3つ、4つ、5つ、6つ又は7つの同一又は異なる基を有する。これらは好ましくは、それぞれ独立して、アルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、アルキルチオ、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘタリール、フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシル、メルカプト、シアノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、アシル、 COOH 、カルボキシレート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、 SO_3H 、スルホネート、スルファミノ、スルファミド、アミジノ、 NE^5E^6 （ここで E^5 及び E^6 はそれぞれ独立して水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘタリールである）から選択される。ヘテロシクロアルキル基の例は、特に、ピロリジニル、ピペリジニル、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル、イミダゾリジニル、ピラゾリジニル、オキサゾリジニル、モルホリニル、チアゾリジニル、イソチアゾリジニル、イソオキサゾリジニル、ピペラジニル、テトラヒドロチオフェニル、ジヒドロチエン-2-イル、テトラヒドロフラニル、ジヒドロフラン-2-イル、テトラヒドロピラニル、2-オキサゾリニル、3-オキサゾリニル、4-オキサゾリニル及びジオキサニルである。

10

【0050】

置換ヘテロシクロアルキル基は、環の大きさに応じて、1つ以上の（例えば、1つ、2つ、3つ、4つ、5つ又は5を上回る）置換基を有し得る。これらは好ましくはそれぞれ独立してアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘタリール、フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシル、メルカプト、シアノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、アシル、 COOH 、カルボキシレート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、 SO_3H 、スルホネート、スルファミノ、スルファミド、アミジノ、 NE^7E^8 （ここで E^7 及び E^8 はそれぞれ独立して水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘタリールである）から選択される。置換の場合、ヘテロシクロアルキル基は、好ましくは、1つ以上、例えば、1つ、2つ、3つ、4つ又は5つの $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -アルキル基を有する。

20

【0051】

ヘテロシクロアルキルに関する上記の説明は、ヘテロシクロアルコキシ、ヘテロシクロアルキルチオ（＝ヘテロシクロアルキルスルファニル）、モノヘテロシクロアルキルアミノ及びジヘテロシクロアルキルアミノにおけるヘテロシクロアルキル部分にも当てはまる。

30

【0052】

本発明の文脈において、「ヘタリール」（ヘテロアリール）との表現は、ヘテロ芳香族、単環式又は多環式基を含む。環炭素原子の他に、これらは1つ、2つ、3つ、4つ、又は4を上回るヘテロ原子を環員として有する。ヘテロ原子は好ましくは酸素、窒素、セレン及び硫黄から選択される。ヘタリール基は、好ましくは5～18個、例えば、5個、6個、8個、9個、10個、11個、12個、13個又は14個の環原子を有する。

【0053】

単環式ヘタリール基は、好ましくは、5員又は6員のヘタリール基、例えば、2-フリル（フラン-2-イル）、3-フリル（フラン-3-イル）、2-チエニル（チオフェン-2-イル）、3-チエニル（チオフェン-3-イル）、セレノフェン-2-イル、セレノフェン-3-イル、1H-ピロール-2-イル、1H-ピロール-3-イル、ピロール-1-イル、イミダゾール-2-イル、イミダゾール-1-イル、イミダゾール-4-イル、ピラゾール-1-イル、ピラゾール-3-イル、ピラゾール-4-イル、ピラゾール-5-イル、3-イソオキサゾリル、4-イソオキサゾリル、5-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、4-イソチアゾリル、5-イソチアゾリル、2-オキサゾリル、4-オキサゾリル、5-オキサゾリル、2-チアゾリル、4-チアゾリル、5-チアゾリル、1, 2, 4-オキサジアゾール-3-イル、1, 2, 4-オキサジアゾール-5-イル、1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル、1, 2, 4-チアジアゾール-3-イル、1, 2, 4-チアジアゾール-5-イル、1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル、4H-[1, 2, 4]-トリアゾール-3-イル、1, 3, 4-トリアゾール-2-イル、1,

40

50

2, 3-トリアゾール-1-イル、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル、ピリジン-2-イル、ピリジン-3-イル、ピリジン-4-イル、3-ピリダジニル、4-ピリダジニル、2-ピリミジニル、4-ピリミジニル、5-ピリミジニル、2-ピラジニル、1, 3, 5-トリアジン-2-イル及び1, 2, 4-トリアジン-3-イルである。

【0054】

多環式ヘタリール基は、2つ、3つ、4つ又は4を上回る縮合環を有する。縮合される環は、芳香族、飽和又は部分的に不飽和であってよい。多環式ヘタリール基の例は、キノリニル、イソキノリニル、インドリル、イソインドリル、インドリジニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイソオキサゾリル、ベンズチアゾリル、ベンゾオキサジアゾリル、ベンゾチアジアゾリル、ベンゾオキサジニル、ベンゾピラゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾトリアジニル、ベンゾセレノフェニル、チエノチオフェニル、チエノピリミジル、チアゾロチアゾリル、ジベンゾピロリル（カルバゾリル）、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、ナフト〔2, 3-b〕チオフェニル、ナフサ〔2, 3-b〕フリル、ジヒドロインドリル、ジヒドロインドリジニル、ジヒドロイソインドリル、ジヒドロキノリニル及びジヒドロイソキノリニルである。

【0055】

置換ヘタリール基は、その環系の数及び大きさに応じて、1つ以上の（例えば、1つ、2つ、3つ、4つ、5つ又は5を上回る）置換基を有し得る。これらは好ましくはそれぞれ独立してアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘタリール、フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシル、メルカプト、シアノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、アシル、COOH、カルボキシラート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、SO₃H、スルホナート、スルファミノ、スルファミド、アミノ、NE⁹E¹⁰（ここでE⁹及びE¹⁰はそれぞれ独立して水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘタリールである）から選択される。ハロゲン置換基は好ましくはフッ素、塩素又は臭素である。置換基は好ましくはC₁~C₆-アルキル、C₁~C₆-アルコキシ、ヒドロキシル、カルボキシル、ハロゲン及びシアノから選択される。

【0056】

ヘタリールに関する上記の説明は、ヘタリールオキシ、ヘタリールチオ、モノヘタリールアミノ及びジヘタリールアミノにも当てはまる。

【0057】

本発明の課題のために、「アシル」との表現は、一般に2~11個、好ましくは2~8個の炭素原子を有するアルカノイル基又はアロイル基、例えば、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ペンタノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、2-エチルヘキサノイル、2-プロピルヘプタノイル、ピバロイル、ベンゾイル又はナフトイル基を意味する。

【0058】

基NE¹E²は、好ましくは、N, N-ジメチルアミノ、N, N-ジエチルアミノ、N, N-ジプロピルアミノ、N, N-ジイソプロピルアミノ、N, N-ジー-n-ブチルアミノ、N, N-ジー-tert-ブチルアミノ、N, N-ジシクロヘキシルアミノ又はN, N-ジフェニルアミノである。

【0059】

縮合環系は、脂環式、脂肪族複素環、芳香族及びヘテロ芳香環及びそれらの組み合わせ、縮合によって結合されたヒドロ芳香族を含み得る。縮合環系は、2つ、3つ又はそれ以上（例えば、4つ、5つ、6つ、7つ、又は8つ）の環を含む。縮合環系における環が結合される方法に応じて、オルト縮合（即ち、それぞれの環が少なくとも1つのエッジ又は2つの原子をそれぞれ隣接する環と共有する）と、炭素原子が3以上の環に属するペリ縮合との間で区別がなされている。好適な縮合環系は、オルト縮合環系である。

【0060】

置換パターンに応じて、式Iの化合物は1つ以上のキラル中心を有してよく、その場合

、それらはエナンチオマー又はジアステレオマーの混合物として存在する。本発明は、純粋なエナンチオマー又はジアステレオマー及びそれらの混合物と、化合物 I の純粋なエナンチオマー又はジアステレオマー又はその混合物の本発明による使用の両方を提供する。式 I の好適な化合物としては、また、全ての可能な幾何学的な立体異性体（シス／トランス異性体）及びそれらの混合物が挙げられる。

【0061】

以下の式及びそれらの置換基に記載された基の特別な例は、

メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、2-メチルペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、オクチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル及びエイコシル（上記のイソオクチル、イソノニル、イソデシル及びイソトリデシルとの用語は慣用名であり且つオキシプロセスによって得られるアルコールに由来する）；

2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-プロポキシエチル、2-イソプロポキシエチル、2-ブトキシエチル、2-及び3-メトキシプロピル、2-及び3-エトキシプロピル、2-及び3-プロポキシプロピル、2-及び3-ブトキシプロピル、2-及び4-メトキシブチル、2-及び4-エトキシブチル、2-及び4-プロポキシブチル、3, 6-ジオキサヘプチル、3, 6-ジオキサオクチル、4, 8-ジオキサノニル、3, 7-ジオキサオクチル、3, 7-ジオキサノニル、4, 7-ジオキサオクチル、4, 7-ジオキサノニル、2-及び4-ブトキシブチル、4, 8-ジオキサデシル、3, 6, 9-トリオキサデシル、3, 6, 9-トリオキサウンデシル、3, 6, 9-トリオキサドデシル、3, 6, 9, 12-テトラオキサトリデシル及び3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデシル；

2-メチルチオエチル、2-エチルチオエチル、2-プロピルチオエチル、2-イソプロピルチオエチル、2-ブチルチオエチル、2-及び3-メチルチオプロピル、2-及び3-エチルチオプロピル、2-及び3-プロピルチオプロピル、2-及び3-ブチルチオプロピル、2-及び4-メチルチオブチル、2-及び4-エチルチオブチル、2-及び4-プロピルチオブチル、3, 6-ジチアヘプチル、3, 6-ジチアオクチル、4, 8-ジチアノニル、3, 7-ジチアオクチル、3, 7-ジチアノニル、2-及び4-ブチルチオブチル、4, 8-ジチアデシル、3, 6, 9-トリチアデシル、3, 6, 9-トリチアウンデシル、3, 6, 9-トリチアドデシル、3, 6, 9, 12-テトラチアトリデシル及び3, 6, 9, 12-テトラチアテトラデシル；

2-モノメチル-及び2-モノエチルアミノエチル、2-ジメチルアミノエチル、2-及び3-ジメチル-アミノプロピル、3-モノイソプロピルアミノプロピル、2-及び4-モノプロピルアミノブチル、2-及び4-ジメチルアミノブチル、6-メチル-3, 6-ジアザヘプチル、3, 6-ジメチル-3, 6-ジアザヘプチル、3, 6-ジアザオクチル、3, 6-ジメチル-3, 6-ジアザオクチル、9-メチル-3, 6, 9-トリアザデシル、3, 6, 9-トリメチル-3, 6, 9-トリアザデシル、3, 6, 9-トリアザウンデシル、3, 6, 9-トリメチル-3, 6, 9-トリアザウンデシル、12-メチル-3, 6, 9, 12-テトラアザトリデシル及び3, 6, 9, 12-テトラメチル-3, 6, 9, 12-テトラアザトリデシル；

（1-エチルエチリデン）アミノエチレン、（1-エチルエチリデン）アミノプロピレン、（1-エチルエチリデン）アミノブチレン、（1-エチルエチリデン）アミノデシレン及び（1-エチルエチリデン）アミノドデシレン；

プロパン-2-オン-1-イル、ブタン-3-オン-1-イル、ブタン-3-オン-2-イル及び2-エチルペンタン-3-オン-1-イル；

2-メチルスルホキシドエチル、2-エチルスルホキシドエチル、2-プロピルスルホキシドエチル、2-イソプロピルスルホキシドエチル、2-ブチルスルホキシドエチル、2

10

20

30

40

50

ー及び 3-メチルスルホキシドプロピル、2-及び 3-エチルスルホキシドプロピル、2-及び 3-プロピルスルホキシドプロピル、2-及び 3-ブチルスルホキシドプロピル、2-及び 4-メチルスルホキシドブチル、2-及び 4-エチルスルホキシドブチル、2-及び 4-プロピルスルホキシドブチル及び 4-ブチルスルホキシドブチル；

2-メチルスルホニルエチル、2-エチルスルホニルエチル、2-プロピルスルホニルエチル、2-イソプロピルスルホニルエチル、2-ブチルスルホニルエチル、2-及び 3-メチルスルホニルプロピル、2-及び 3-エチルスルホニルプロピル、2-及び 3-プロピルスルホニルプロピル、2-及び 3-ブチルスルホニルプロピル、2-及び 4-メチルスルホニルブチル、2-及び 4-エチルスルホニルブチル、2-及び 4-プロピルスルホニルブチル及び 4-ブチルスルホニルブチル；

カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、5-カルボキシペンチル、6-カルボキシヘキシル、8-カルボキシオクチル、10-カルボキシデシル、12-カルボキシドデシル及び 14-カルボキシテトラデシル；

スルホメチル、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、5-スルホペンチル、6-スルホヘキシル、8-スルホオクチル、10-スルホデシル、12-スルホドデシル及び 14-スルホテトラデシル；

2-ヒドロキシエチル、2-及び 3-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシプロペ-2-イル、3-及び 4-ヒドロキシブチル、1-ヒドロキシブト-2-イル及び 8-ヒドロキシ-4-オキサオクチル；

2-シアノエチル、3-シアノプロピル、3-及び 4-シアノブチル、2-メチル-3-エチル-3-シアノプロピル、7-シアノ-7-エチルヘブチル及び 4, 7-ジメチル-7-シアノヘブチル；

2-クロロエチル、2-及び 3-クロロプロピル、2-, 3-及び 4-クロロブチル、2-ブromoエチル、2-及び 3-bromoプロピル及び 2-, 3-及び 4-bromoブチル；

2-ニトロエチル、2-及び 3-ニトロプロピル及び 2-, 3-及び 4-ニトロブチル；
メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、ペントキシ、イソペントキシ、ネオペントキシ、tert-ペントキシ及びヘキソキシ；

メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、sec-ブチルチオ、tert-ブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ネオペンチルチオ、tert-ペンチルチオ及びヘキシルチオ；

エチニル、1-及び 2-プロピニル、1-, 2-及び 3-ブチニル、1-, 2-, 3-及び 4-ペンチニル、1-, 2-, 3-, 4-及び 5-ヘキシニル、1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-及び 9-デシニル、1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-及び 11-ドデシニル及び 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 16-及び 17-オクタデシニル；

エテニル、1-及び 2-プロペニル、1-, 2-及び 3-ブテニル、1-, 2-, 3-及び 4-ペンテニル、1-, 2-, 3-, 4-及び 5-ヘキセニル、1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-及び 9-デセニル、1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-及び 11-ドデセニル及び 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 16-及び 17-オクタデセニル；

メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ブチルアミノ、イソブチルアミノ、ペンチルアミノ、ヘキシルアミノ、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピル-アミノ、ジイソプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジペンチルアミノ、ジヘキシルアミノ、ジシクロペンチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、ジシクロヘブチルアミノ、ジフェニルアミノ及びジベンジルアミノ；

10

20

30

40

50

ホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ及びベンゾイルアミノ；
カルバモイル、メチルアミノカルボニル、エチルアミノカルボニル、プロピルアミノカル
ボニル、ブチルアミノカルボニル、ペンチルアミノカルボニル、ヘキシルアミノカルボニ
ル、ヘプチルアミノカルボニル、オクチルアミノカルボニル、ノニルアミノカルボニル、
デシルアミノカルボニル及びフェニルアミノカルボニル；

アミノスルホニル、N，N－ジメチルアミノスルホニル、N，N－ジエチルアミノスルホ
ニル、N－メチル－N－エチルアミノスルホニル、N－メチル－N－ドデシルアミノスル
ホニル、N－ドデシルアミノスルホニル、（N，N－ジメチルアミノ）エチルアミノスル
ホニル、N，N－（プロポキシエチル）ドデシルアミノスルホニル、N，N－ジフェニル
アミノスルホニル、N，N－（4－tert－ブチルフェニル）オクタデシルアミノスル
ホニル及びN，N－ビス（4－クロロフェニル）アミノスルホニル；

メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカル
ボニル、ヘキソキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボ
ニル、フェノキシカルボニル、（4－tert－ブチルフェノキシ）カルボニル及び（4－
クロロフェノキシ）カルボニル；

メトキシスルホニル、エトキシスルホニル、プロポキシスルホニル、イソプロポキシスル
ホニル、ブトキシスルホニル、イソブトキシスルホニル、tert－ブトキシスルホニル
、ヘキソキシスルホニル、ドデシルオキシスルホニル、オクタデシルオキシスルホニル、
フェノキシスルホニル、1－及び2－ナフチルオキシスルホニル、（4－tert－ブチル
フェノキシ）スルホニル及び（4－クロロフェノキシ）スルホニル；

ジフェニルホスフィノ、ジ（オトリル）ホスフィノ及びジフェニルホスフィノキシド；
フッ素、塩素、臭素及びヨウ素；

フェニルアゾ、2－ナフチルアゾ、2－ピリジルアゾ及び2－ピリミジルアゾ；

シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、2－及び3－メチルシクロペンチル、
2－及び3－エチルシクロペンチル、シクロヘキシル、2－、3－及び4－メチルシクロ
ヘキシル、2－、3－及び4－エチルシクロヘキシル、3－及び4－プロピルシクロヘキ
シル、3－及び4－イソプロピルシクロヘキシル、3－及び4－ブチルシクロヘキシル、
3－及び4－sec－ブチルシクロヘキシル、3－及び4－tert－ブチルシクロヘキ
シル、シクロヘプチル、2－、3－及び4－メチル－シクロヘプチル、2－、3－及び4－
エチルシクロヘプチル、3－及び4－プロピルシクロヘプチル、3－及び4－イソプロ
ピルシクロヘプチル、3－及び4－ブチルシクロヘプチル、3－及び4－sec－ブチル
シクロヘプチル、3－及び4－tert－ブチルシクロヘプチル、シクロオクチル、2－
、3－、4－及び5－メチルシクロオクチル、2－、3－、4－及び5－エチルシクロオ
クチル及び3－、4－及び5－プロピルシクロオクチル；3－及び4－ヒドロキシシクロ
ヘキシル、3－及び4－ニトロシクロヘキシル及び3－及び4－クロロシクロヘキシル；
1－、2－及び3－シクロペンテニル、1－、2－、3－及び4－シクロヘキセニル、1－
、2－及び3－シクロヘプテニル及び1－、2－、3－及び4－シクロオクテニル；

2－ジオキサニル、1－モルホリニル、1－チオモルホリニル、2－及び3－テトラヒド
ロフリル、1－、2－及び3－ピロリジニル、1－ピペラジル、1－ジケトピペラジル及
び1－、2－、3－及び4－ピペリジル；

フェニル、2－ナフチル、2－及び3－ピリル、2－、3－及び4－ピリジル、2－、4－
及び5－ピリミジル、3－、4－及び5－ピラゾリル、2－、4－及び5－イミダゾリ
ル、2－、4－及び5－チアゾリル、3－（1，2，4－トリアジル）、2－（1，3，
5－トリアジル）、6－キナジル、3－、5－、6－及び8－キノリニル、2－ベンゾ
オキサゾリル、2－ベンゾチアゾリル、5－ベンゾチアジアゾリル、2－及び5－ベンゾ
イミダゾリル及び1－及び5－イソキノリル；

1－、2－、3－、4－、5－、6－及び7－インドリル、1－、2－、3－、4－、5－
、6－及び7－イソインドリル、5－（4－メチルイソインドリル）、5－（4－フェ
ニルイソインドリル）、1－、2－、4－、6－、7－及び8－（1，2，3，4－テト
ラヒドロイソキノリニル）、3－（5－フェニル）－（1，2，3，4－テトラヒドロイ

10

20

30

40

50

ソキノリニル)、5-(3-ドデシル)-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-イソキノリニル)、1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-及び8-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリニル)及び2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-及び8-クロマニル、2-, 4-及び7-キノリニル、2-(4-フェニルキノリニル)及び2-(5-エチル-キノリニル)；

2-, 3-及び4-メチルフェニル、2, 4-, 3, 5-及び2, 6-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2-, 3-及び4-エチルフェニル、2, 4-, 3, 5-及び2, 6-ジエチルフェニル、2, 4, 6-トリエチルフェニル、2-, 3-及び4-プロピルフェニル、2, 4-, 3, 5-及び2, 6-ジプロピルフェニル、2, 4, 6-トリプロピルフェニル、2-, 3-及び4-イソプロピルフェニル、2, 4-, 3, 5-及び2, 6-ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル、2-, 3-及び4-ブチルフェニル、2, 4-, 3, 5-及び2, 6-ジブチルフェニル、2, 4, 6-トリブチルフェニル、2-, 3-及び4-イソブチルフェニル、2, 4-, 3, 5-及び2, 6-ジイソブチルフェニル、2, 4, 6-トリイソブチルフェニル、2-, 3-及び4-sec-ブチルフェニル、2, 4-, 3, 5-及び2, 6-ジsec-ブチルフェニル及び2, 4, 6-トリsec-ブチルフェニル；2-, 3-及び4-メトキシフェニル、2, 4-, 3, 5-及び2, 6-ジメトキシフェニル、2, 4, 6-トリメトキシフェニル、2-, 3-及び4-エトキシフェニル、2, 4-, 3, 5-及び2, 6-ジエトキシフェニル、2, 4, 6-トリエトキシフェニル、2-, 3-及び4-プロポキシフェニル、2, 4-, 3, 5-及び2, 6-ジプロポキシフェニル、2-, 3-及び4-イソプロポキシフェニル、2, 4-及び2, 6-ジイソプロポキシフェニル及び2-, 3-及び4-ブトキシフェニル；2-, 3-及び4-クロロフェニル及び2, 4-, 3, 5-及び2, 6-ジクロロフェニル；2-, 3-及び4-ヒドロキシフェニル及び2, 4-, 3, 5-及び2, 6-ジヒドロキシフェニル；2-, 3-及び4-シアノフェニル；3-及び4-カルボキシフェニル；3-及び4-カルボキサミドフェニル、3-及び4-N-メチルカルボキサミドフェニル及び3-及び4-N-エチルカルボキサミドフェニル；3-及び4-アセチルアミノフェニル、3-及び4-プロピオニルアミノフェニル及び3-及び4-ブチルアミノフェニル；3-及び4-N-フェニルアミノフェニル、3-及び4-N-(o-トリル)アミノフェニル、3-及び4-N-(m-トリル)アミノフェニル及び3-及び4-(p-トリル)アミノフェニル；3-及び4-(2-ピリジル)アミノフェニル、3-及び4-(3-ピリジル)アミノフェニル、3-及び4-(4-ピリジル)アミノフェニル、3-及び4-(2-ピリミジル)アミノフェニル及び4-(4-ピリミジル)アミノフェニル；

4-フェニルアゾフェニル、4-(1-ナフチルアゾ)フェニル、4-(2-ナフチルアゾ)フェニル、4-(4-ナフチルアゾ)フェニル、4-(2-ピリジルアゾ)フェニル、4-(3-ピリジルアゾ)フェニル、4-(4-ピリジルアゾ)フェニル、4-(2-ピリミジルアゾ)フェニル、4-(4-ピリミジルアゾ)フェニル及び4-(5-ピリミジルアゾ)フェニル；

フェノキシ、フェニルチオ、2-ナフトキシ、2-ナフチルチオ、2-, 3-及び4-ピリジルオキシ、2-, 3-及び4-ピリジルチオ、2-, 4-及び5-ピリミジルオキシ及び2-, 4-及び5-ピリミジルチオである。

【0062】

フッ素を含有する基の特別な例は以下のものである：

2, 2, 2-トリフルオロエチル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、2, 2-ジフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエチルアミン、1-ベンジル-2, 2, 2-トリフルオロエチル、2-プロモ-2, 2-ジフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロ-1-ピリジン-2-イルエチル、2, 2-ジフルオロプロピル、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エチルアミン、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニルエチルアミン、2, 2-ジフルオロ-1-フェニルエチルアミン、1-(4-プロモフェニル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル、3-プロモ

10

20

30

40

50

- 3, 3-ジフルオロプロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピルアミン、3, 3, 3-
 -トリフルオロ-n-プロピル、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ペルフルオロデシル、3-
 (ペルフルオロオクチル) プロピル、ペンタフルオロフェニル、2, 3, 5, 6-テトラフル
 オロフェニル、4-シアノ-(2, 3, 5, 6)-テトラフルオロフェニル、4-カル
 ボキシ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、2, 4-ジフルオロフェニル、2,
 4, 5-トリフルオロフェニル、2, 4, 6-トリフルオロフェニル、2, 5-ジフルオ
 ロフェニル、2-フルオロ-5-ニトロフェニル、2-フルオロ-5-トリフルオロメチ
 ルフェニル、2-フルオロ-5-メチルフェニル、2, 6-ジフルオロフェニル、4-カル
 ボキサミド-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、2-ブロモ-4, 6-ジフル
 オロフェニル、4-ブロモ-2-フルオロフェニル、2, 3-ジフルオロフェニル、4-
 クロロ-2-フルオロフェニル、2, 3, 4-トリフルオロフェニル、2-フルオロ-4-
 -ヨードフェニル、4-ブロモ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、2, 3, 6-
 -トリフルオロフェニル、2-ブロモ-3, 4, 6-トリフルオロフェニル、2-ブロモ-
 -4, 5, 6-トリフルオロフェニル、4-ブロモ-2, 6-ジフルオロフェニル、2,
 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル、2, 4-ジフルオロ-6-ニトロフェニル、2-
 フルオロ-4-ニトロフェニル、2-クロロ-6-フルオロフェニル、2-フルオロ-4-
 -メチルフェニル、3-クロロ-2, 4-ジフルオロフェニル、2, 4-ジブロモ-6-
 フルオロフェニル、3, 5-ジクロロ-2, 4-ジフルオロフェニル、4-シアノ-1-
 フルオロフェニル、1-クロロ-4-フルオロフェニル、2-フルオロ-3-トリフルオ
 ロメチルフェニル、2-トリフルオロメチル-6-フルオロフェニル、2, 3, 4, 6-
 テトラフルオロフェニル、3-クロロ-2-フルオロフェニル、5-クロロ-2-フルオ
 ロフェニル、2-ブロモ-4-クロロ-6-フルオロフェニル、2, 3-ジシアノ-4,
 5, 6-トリフルオロフェニル、2, 4, 5-トリフルオロ-3-カルボキシフェニル、
 2, 3, 4-トリフルオロ-6-カルボキシフェニル、2, 3, 5-トリフルオロフェニ
 ル、4-トリフルオロメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、1-フルオロ
 -5-カルボキシフェニル、2-クロロ-4, 6-ジフルオロフェニル、6-ブロモ-3-
 クロロ-2, 4-ジフルオロフェニル、2, 3, 4-トリフルオロ-6-ニトロフェニ
 ル、2, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニル、2, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロ
 メチルフェニル、2, 3-ジフルオロ-6-ニトロフェニル、4-トリフルオロメチル-
 2, 3-ジフルオロフェニル、2-ブロモ-4, 6-ジフルオロフェニル、4-ブロモ-
 2-フルオロフェニル、2-ニトロテトラフルオロフェニル、2, 2', 3, 3', 4',
 5, 5', 6, 6'-ノナビフェニル、2-ニトロ-3, 5, 6-トリフルオロフェニ
 ル、2-ブロモ-6-フルオロフェニル、4-クロロ-2-フルオロ-6-ヨードフェニ
 ル、2-フルオロ-6-カルボキシフェニル、2, 4-ジフルオロ-3-トリフルオロフ
 エニル、2-フルオロ-4-トリフルオロフェニル、2-フルオロ-4-カルボキシフェ
 ニル、4-ブロモ-2, 5-ジフルオロフェニル、2, 5-ジブロモ-3, 4, 6-トリ
 フルオロフェニル、2-フルオロ-5-メチルスルホニルペニル、5-ブロモ-2-フル
 オロフェニル、2-フルオロ-4-ヒドロキシメチルフェニル、3-フルオロ-4-ブロ
 モメチルフェニル、2-ニトロ-4-トリフルオロメチルフェニル、4-トリフルオロメ
 チルフェニル、2-ブロモ-4-トリフルオロメチルフェニル、2-ブロモ-6-クロロ
 -4-(トリフルオロメチル)フェニル、2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェニル
 、3-ニトロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル、2, 6-ジクロロ-4-(トリフ
 ルオロメチル)フェニル、4-トリフルオロフェニル、2, 6-ジブロモ-4-(トリフ
 ルオロメチル)フェニル、4-トリフルオロメチル2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェ
 ニル、3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル、2, 5-ジフルオロ-4-トリ
 フルオロメチルフェニル、3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル、2,
 3-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル、2, 4-ビス(トリフルオロメチル
)フェニル、3-クロロ-4-トリフルオロメチルフェニル、2-ブロモ-4, 5-ジ(ト
 リフルオロメチル)フェニル、5-クロロ-2-ニトロ-4-(トリフルオロメチル)
 フェニル、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル、3, 4-ビス(トリフ

10

20

30

40

50

ルオロメチル) フェニル、2-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル、2-ロド-4-トリフルオロメチルフェニル、2-ニトロ-4, 5-ビス(トリフルオロメチル) フェニル、2-メチル4-(トリフルオロメチル) フェニル、3, 5-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル) フェニル、2, 3, 6-トリクロロ-4-(トリフルオロメチル) フェニル、4-(トリフルオロメチル) ベンジル、2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル) ベンジル、3-フルオロ-4-(トリフルオロメチル) ベンジル、3-クロロ-4-(トリフルオロメチル) ベンジル、4-フルオロフェネチル、3-(トリフルオロメチル) フェネチル、2-クロロ-6-フルオロフェネチル、2, 6-ジクロロフェネチル、3-フルオロフェネチル、2-フルオロフェネチル、(2-トリフルオロメチル) フェネチル、4-フルオロフェネチル、3-フルオロフェネチル、4-トリフルオロメチルフェネチル、2, 3-ジフルオロフェネチル、3, 4-ジフルオロフェネチル、2, 4-ジフルオロフェネチル、2, 5-ジフルオロフェネチル、3, 5-ジフルオロフェネチル、2, 6-ジフルオロフェネチル、4-(4-フルオロフェニル) フェネチル、3, 5-ジ(トリフルオロメチル) フェネチル、ペンタフルオロフェネチル、2, 4-ジ(トリフルオロメチル) フェネチル、2-ニトロ-4-(トリフルオロメチル) フェネチル、(2-フルオロ-3-トリフルオロメチル) フェネチル、(2-フルオロ-5-トリフルオロメチル) フェネチル、(3-フルオロ-5-トリフルオロメチル) フェネチル、(4-フルオロ-2-トリフルオロメチル) フェネチル、(4-フルオロ-3-トリフルオロメチル) フェネチル、(2-フルオロ-6-トリフルオロメチル) フェネチル、(2, 3, 6-トリフルオロ) フェネチル、(2, 4, 5-トリフルオロ) フェネチル、(2, 4, 6-トリフルオロ) フェネチル、(2, 3, 4-トリフルオロ) フェネチル、(3, 4, 5-トリフルオロ) フェネチル、(2, 3, 5-トリフルオロ) フェネチル、(2-クロロ-5-フルオロ) フェネチル、(3-フルオロ-4-トリフルオロメチル) フェネチル、(2-クロロ-5-トリフルオロメチル) フェネチル、(2-フルオロ-3-クロロ-5-トリフルオロメチル) フェネチル、(2-フルオロ-3-クロロ) フェネチル、(4-フルオロ-3-クロロ) フェネチル、(2-フルオロ-4-クロロ) フェネチル、(2, 3-ジフルオロ-4-メチル) フェネチル、2, 6-ジフルオロ-3-クロロフェネチル、(2, 6-ジフルオロ-3-メチル) フェネチル、(2-トリフルオロメチル-5-クロロ) フェネチル、(6-クロロ-2-フルオロ-5-メチル) フェネチル、(2, 4-ジクロロ-5-フルオロ) フェネチル、5-クロロ-2-フルオロフェネチル、(2, 5-ジフルオロ-6-クロロ) フェネチル、(2, 3, 4, 5-テトラフルオロ) フェネチル、(2-フルオロ-4-トリフルオロメチル) フェネチル、2, 3-(ジフルオロ-4-トリフルオロメチル) フェネチル、(2, 5-ジ(トリフルオロメチル)) フェネチル、2-フルオロ-3, 5-ジプロモフェネチル、(3-フルオロ-4-ニトロ) フェネチル、(2-プロモ-4-トリフルオロメチル) フェネチル、2-(プロモ-5-フルオロ) フェネチル、(2, 6-ジフルオロ-4-プロモ) フェネチル、(2, 6-ジフルオロ-4-クロロ) フェネチル、(3-クロロ-5-フルオロ) フェネチル、(2-プロモ-5-トリフルオロメチル) フェネチル及び類似物である。

10

20

30

【0063】

式(I)の化合物において、nは好ましくは0~50である。

40

【0064】

第1の好ましい実施態様では、式(I)の化合物は、2~15個のトリアンギュレン繰り返し単位を有するオリゴマーである。更に好ましくは、nは5、6、7、8又は9である。特に、式(I)の化合物は、九量体、即ち、nが7である、式(I)の化合物である。

【0065】

第2の好ましい実施態様では、式(I)の化合物はポリマーであり、nは16~100の範囲、好ましくは20~75の範囲である。

【0066】

式(I)の化合物では、R^a及びR^b基は、同一又は異なる定義を有し得る。好ましい

50

実施態様では、 R^a 及び R^b 基は同一の定義を有する。

【0067】

好ましい実施態様では、基 R^a 及び R^b は互いに独立して水素、メチル又はエチルから選択される。特に、 R^a 及び R^b は同じ意味を有し且つ全てメチルである。

【0068】

好ましい実施態様では、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、存在する場合、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は全ての水素である。

【0069】

式 (I) の化合物では、 X^3 基は、同一又は異なる定義を有し得る。

10

【0070】

好ましくは、 X^3 基は同一の定義を有する。

【0071】

好ましい一実施態様では、 X^3 基は全て水素である。

【0072】

更に好ましい実施態様では、 X^3 基は、それぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、シクロアルキル、アリール、アリールオキシ及びアリールチオから選択される。

【0073】

好ましい一実施態様では、基 X^1 、 X^2 、 X^4 及び X^5 は全て水素である。

20

【0074】

更に好ましい実施態様では、基 X^1 及び X^2 のうち1つは水素であり、他方は水素及び非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、シクロアルキル、アリール、アリールオキシ及びアリールチオから選択される。

【0075】

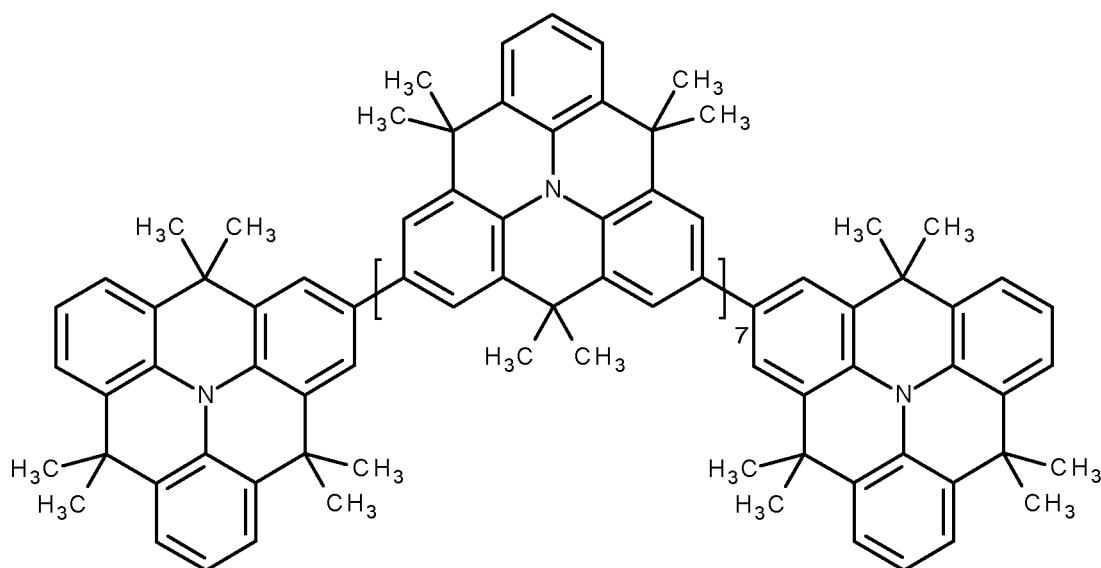
更に好ましい実施態様では、基 X^4 及び X^5 のうち1つは水素であり、他方は水素及び非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、シクロアルキル、アリール、アリールオキシ及びアリールチオから選択される。

【0076】

式 (I) の化合物の特に好ましい実施態様は、式 (I. a)

30

【化4】



(I.a)

40

の九量体である。

【0077】

50

第2の好ましい実施態様では、式(I)の化合物は、16～100トリアンギュレン繰り返し単位を有するポリマーである。更に好ましくは、 n は20～75の範囲である。

【0078】

好ましくは、式(I)の化合物は、3500～30000 g/mol、更に好ましくは7000～25000 g/molの範囲の数平均分子量 M_n を有する。

【0079】

好ましくは、式(I)の化合物は、4000～60000 g/mol、更に好ましくは10000～40000 g/molの範囲の質量平均分子量 M_n を有する。

【0080】

好ましくは、式(I)の化合物は、6以下、更に好ましくは4以下の多分散性PD(= M_w/M_n)を有する。 10

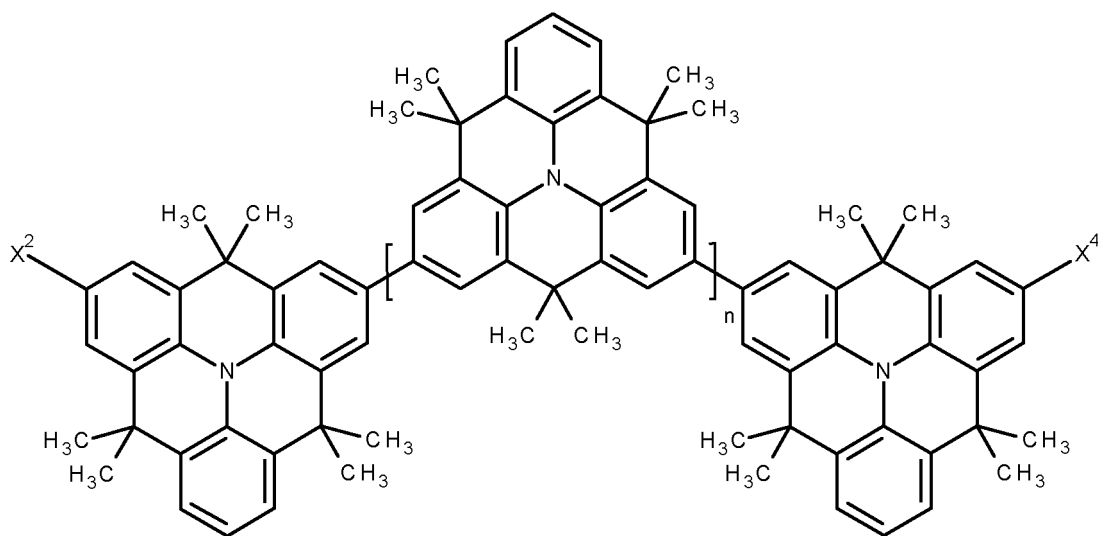
【0081】

本発明の意味において、 M_n 及び M_w はゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって決定される。較正は、低分散性のPMMA標準で行った。

【0082】

式(I)の化合物の特に好ましい実施態様は、以下の式(I.b)

【化5】



(I.b)

(式中、

n は16～100であり、

X^2 及び X^4 は互いに独立して水素、及びそれぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、(モノアルキル)アミノ、(ジアルキル)アミノ、シクロアルキル、シクロアルコキシ、シクロアルキルチオ、(モノシクロアルキル)アミノ、(ジシクロアルキル)アミノ、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルコキシ、ヘテロシクロアルキルチオ、(モノヘテロシクロアルキル)アミノ、(ジヘテロシクロアルキル)アミノ、アリール、アリールオキシ、アリールチオ、(モノアリール)アミノ、(ジアリール)アミノ、ヘタリール、ヘタリールオキシ、ヘタリールチオ、(モノヘタリール)アミノ及び(ジヘタリール)アミノから選択される) 40

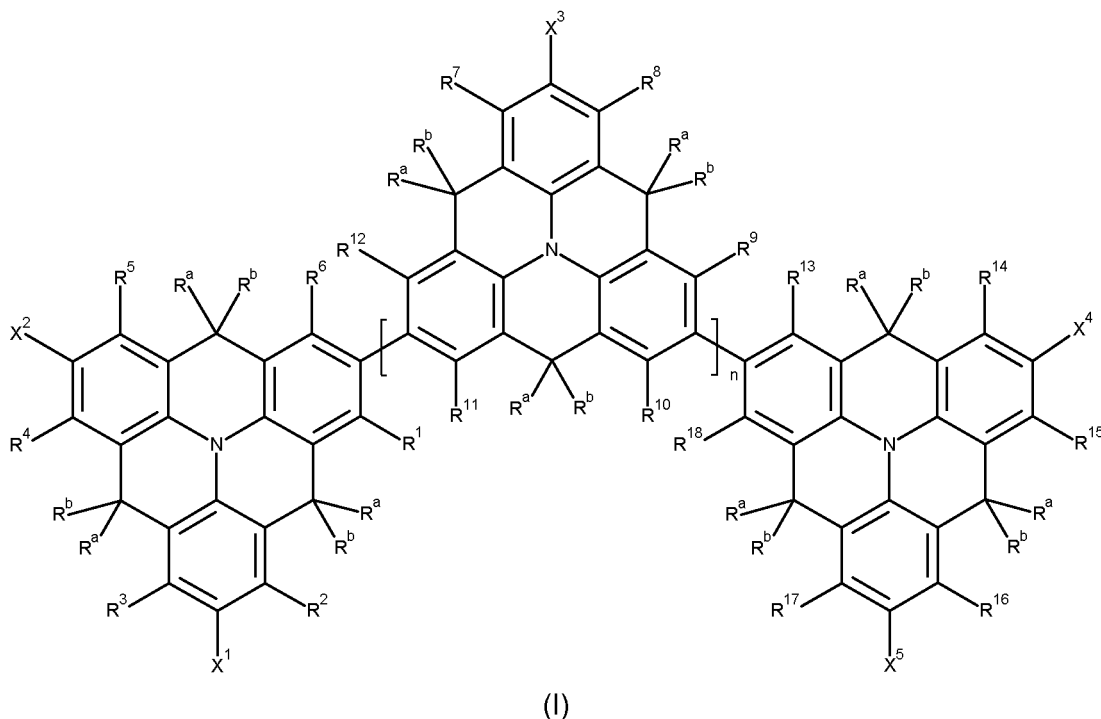
のポリマーである。

【0083】

本発明による化合物(I)は、以下のスキームに示すように、ハロゲン化、ハロゲン化アリールとのカップリング、鈴木カップリング等の当業者に公知の合成工程によって調製され得る。

【0084】

式 (I) の化合物の骨格の形成において中心的な工程は、遷移金属触媒の存在下でのハロゲン化アリールのカップリングである。従って、本発明の更なる対象は、以下の式 I 【化 6】



10

20

30

40

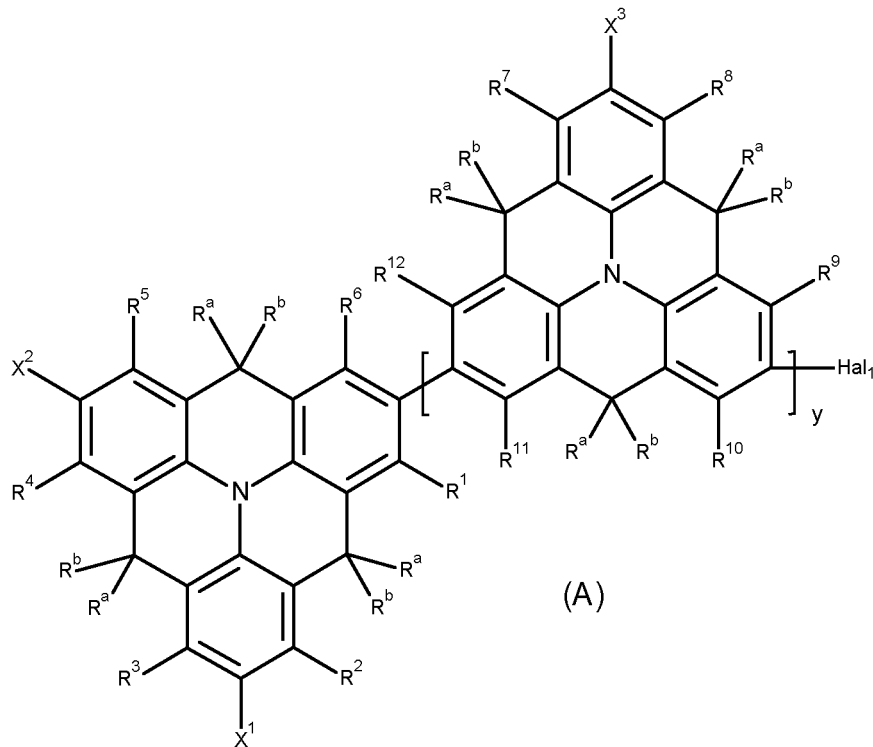
50

(式中、
 n は 0 ~ 100 であり、
 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 は互いに独立して水素、F、Cl、Br、I、CN、
 $B(OR^c)_2$ 、
 ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、シアナト、チオシアナト、ホルミル、アシル、カルボ
 キシ、カルボキシラート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、アルキルアミノカル
 ボニル、ジアルキルアミノカルボニル、スルホ、スルホナート、スルホアミノ、スルフ
 アモイル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アミジノ、 NE^1E^2 (ここで E^1
 及び E^2 はそれぞれ独立して水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル
 、アリール又はヘタリールから選択される)、
 それぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、(モノアルキ
 ル)アミノ、(ジアルキル)アミノ、シクロアルキル、シクロアルコキシ、シクロアルキ
 ルチオ、(モノシクロアルキル)アミノ、(ジシクロアルキル)アミノ、ヘテロシクロア
 ルキル、ヘテロシクロアルコキシ、ヘテロシクロアルキルチオ、(モノヘテロシクロア
 ルキル)アミノ、(ジヘテロシクロアルキル)アミノ、アリール、アリールオキシ、アリ
 ールチオ、(モノアリール)アミノ、(ジアリール)アミノ、ヘタリール、ヘタリールオ
 キシ、ヘタリールチオ、(モノヘタリール)アミノ及び(ジヘタリール)アミノから選
 択され、
 ここで、 R^c はそれぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、シクロアルキル又はアリー
 ルから選択されるか、又は 2 つの基 R^c が一緒にそれぞれの場合に非置換又は置換の C_2
 ~ C_{10} -アルキレン、 C_3 ~ C_6 -シクロアルキレン及び C_6 ~ C_{14} -アリーレンか
 ら選択される二価の橋かけ基を形成してよく、ここで C_2 ~ C_{10} -アルキレン、 C_3 ~
 C_6 -シクロアルキレン及び C_6 ~ C_{14} -アリーレンは 1 つ以上の同一又は異なる C_1
 ~ C_{12} -アルキル基を有してよく、
 R^a 及び R^b は互いに独立して水素及び非置換の C_1 ~ C_6 -アルキルから選択され、
 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、及び存在する
 場合、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、互いに独立して水素、及びそれ

ぞれの場合に非置換又は置換のアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルカジエニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルコキシ、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキルオキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリールオキシから選択される)

の化合物の製造方法であって、以下の式 (A)

【化 7】



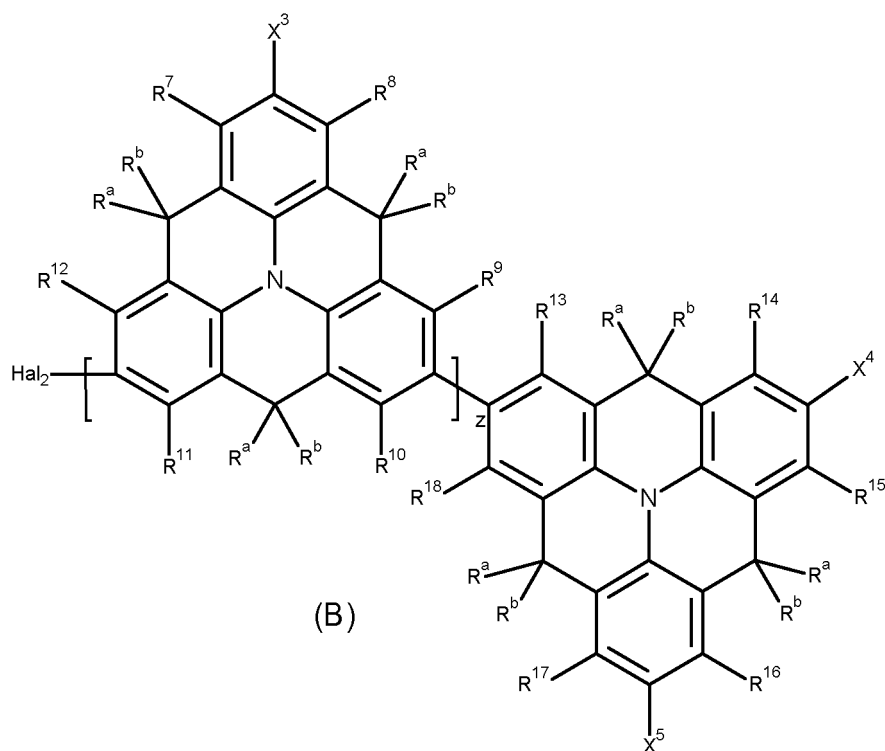
(式中、 y は $0 \sim (n - z)$ であり且つ Hal_1 は Cl 、 Br 又は I である) の化合物と、
以下の式 (B)

10

20

30

【化 8】



10

20

(式中、 z は $0 \sim (n - y)$ であり且つ Hal_2 は Cl 、 Br 又は I である) の化合物とを、遷移金属含有触媒の存在下で反応させることを含むが、但し、 $y + z$ の合計が n であることを条件とする、前記製造方法である。

【0085】

好ましくは、利用される触媒は金属としての Ni 、特に $\text{Ni}(0)$ を含む。好適な $\text{Ni}(0)$ 介在アリール-アリール結合の形成は、特に、Chemical Reviews, 2002年, 第102巻, 第5号, 1378~1392頁に記載されている。好ましい触媒は、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)-ニッケル(0) ($=\text{Ni}(\text{COD})_2$) である。触媒は好ましくは、形成されたアリール-アリール結合につき少なくとも等モル量で使用される。更に好ましくは、触媒は、形成されたアリール-アリール結合につき、1.1~4.0倍のモル過剰で、特に1.2~2.5倍のモル過剰で使用される。好ましくは、 $\text{Ni}(0)$ 触媒は更にビピリジンを含む。

30

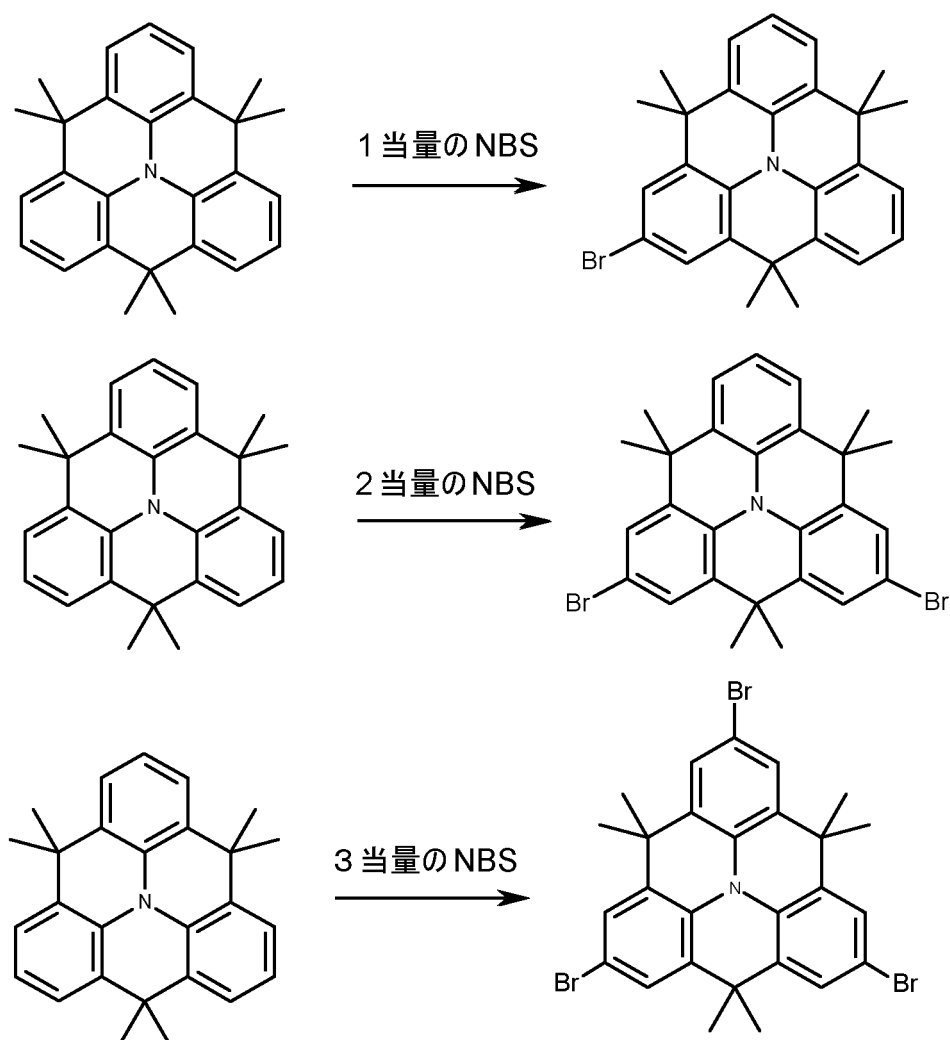
【0086】

式(I)の化合物の製造のための適切な出発材料を提供するために、トリアンギュレン化合物に、ハロゲン化、特に臭素化又はヨウ素化を行うことができる。従って、例えば、 N -ブロモスクシンイミド(NBS)との臭素化及び N -ヨードスクシンイミド(NIS)とのヨウ素化は、スキーム1に示されるように、1当量、2当量又は3当量のハロゲンを用いてトリアンギュレン骨格の2位、6位及び10位の官能化を可能にする。

40

【化 9】

スキーム 1:



10

20

30

【0087】

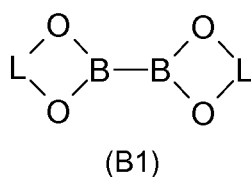
ハロゲン化合物は、化合物（I）の合成において直接利用され得るか又は他の反応基、例えば、鈴木型カップリング反応での反応を可能にするボロンエステル基を用いて更なる官能化が行われ得る。得られるボロンエステル化合物も同様に、化合物（I）の合成のためのカップリング反応に直接利用され得るか、又は更なる官能化が行われ得る。従って、少なくとも1つのホウ素エステル基を有する化合物（I）は、上記のように、ハロゲン化、特に臭素化又はヨウ素化を行うことができる。スキーム2は、トリアンギュレンの臭素化、その後の、臭素基のホウ素エステル基への変換及び更なる臭素化を示す。

【0088】

好適なジホウ素化合物は、式 $(R^cO)_2B-B(OR^c)_2$ （式中、 R^c は前述の意味を有する）の化合物である。好ましくは、ジボラン化合物（B）は、以下の式（B1）

40

【化10】



（式中、Lは非置換の直鎖状 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキレン又は1つ、2つ、3つ、4つ、5つ、又は6つの $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基によって置換された直鎖状 $C_2 \sim C_{10}$ -アル

50

キレンから選択される)
の化合物から選択される。

【0089】

好ましくは、化合物(B1)において、Lは非置換の直鎖状C₂～C₃-アルキレン又は1つ、2つ、3つ又は4つのC₁～C₄-アルキル基によって置換される直鎖状C₂～C₃-アルキレンから選択される。

【0090】

特に、ジボラン化合物(B)は、ビス(ピナコラト)ジボラン、ビス(2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオラト)ジボラン(=ビス(ネオペンチルグリコラト)ジボラン)、ビス(1,1,3,3-テトラメチル-1,3-プロパンジオラト)ジボラン、ビス(4,5-ピナンジオラト)ジボラン及びビス(1,2-ベンゼンジオラト)ジボランから選択される。特に好ましいのはビス(ピナコラト)ジボランである。

【0091】

ホウ素化は、好ましくは、遷移金属含有触媒の存在下で行われる。好適な遷移金属含有触媒は、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-フェロセン]ジクロロパラジウム(II)(Pd(dppf)Cl₂)である。

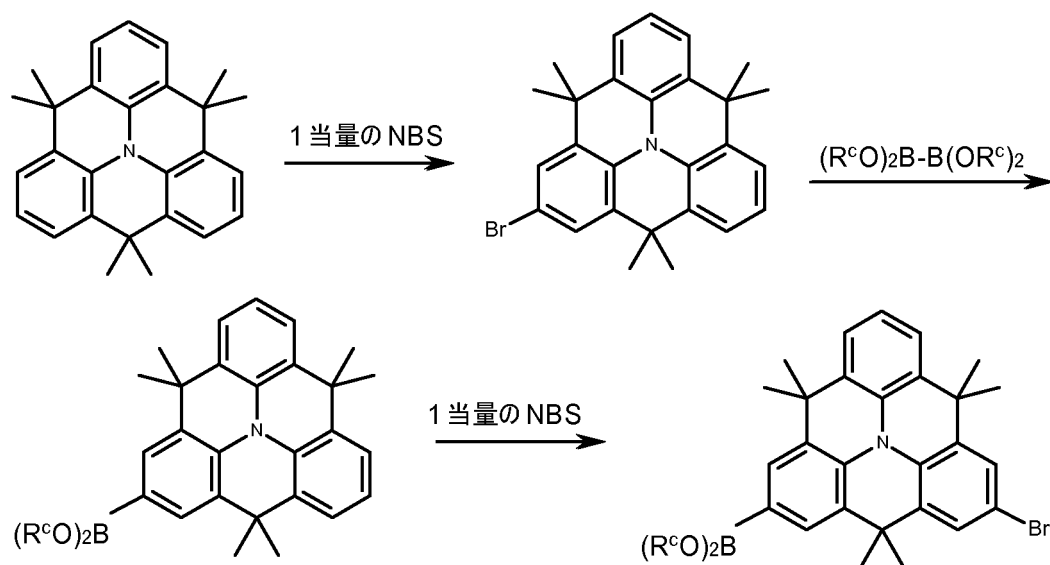
【0092】

通常、遷移金属触媒は、ボリル化される化合物の質量を基準として、0.05～20質量%、更に好ましくは0.1～10質量%の量で使用される。ボリル化は、好ましくは、0～200℃の範囲、更に好ましくは10～180℃の範囲、特に20～150℃の範囲の温度で実施される。反応は、通常、非プロトン性溶媒中で行われる。好適な非プロトン性溶媒は、エーテル、例えば、ジオキサン及びジグリム(ビス(2-メトキシエチル)エーテル)、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、(CH₃)₂SO、ジメチルスルホン、スルホラン、環状尿素、例えば、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン(DMPU)及びイミダゾリジン-2-オン又はそれらの混合物である。好ましい実施態様では、反応は不活性ガス雰囲気下で行われる。好適な不活性ガスは、例えば、窒素又はアルゴンである。

【0093】

スキーム2:

【化11】



【0094】

ホウ素エステル基を有する化合物には、鈴木カップリング反応が行われ得る。スキーム3は、鈴木カップリング反応によるトリアンギュレン三量体の形成、その後のNi(0)介在アリール-アリール結合形成による対応する九量体を得るための三量化を示す。

【0095】

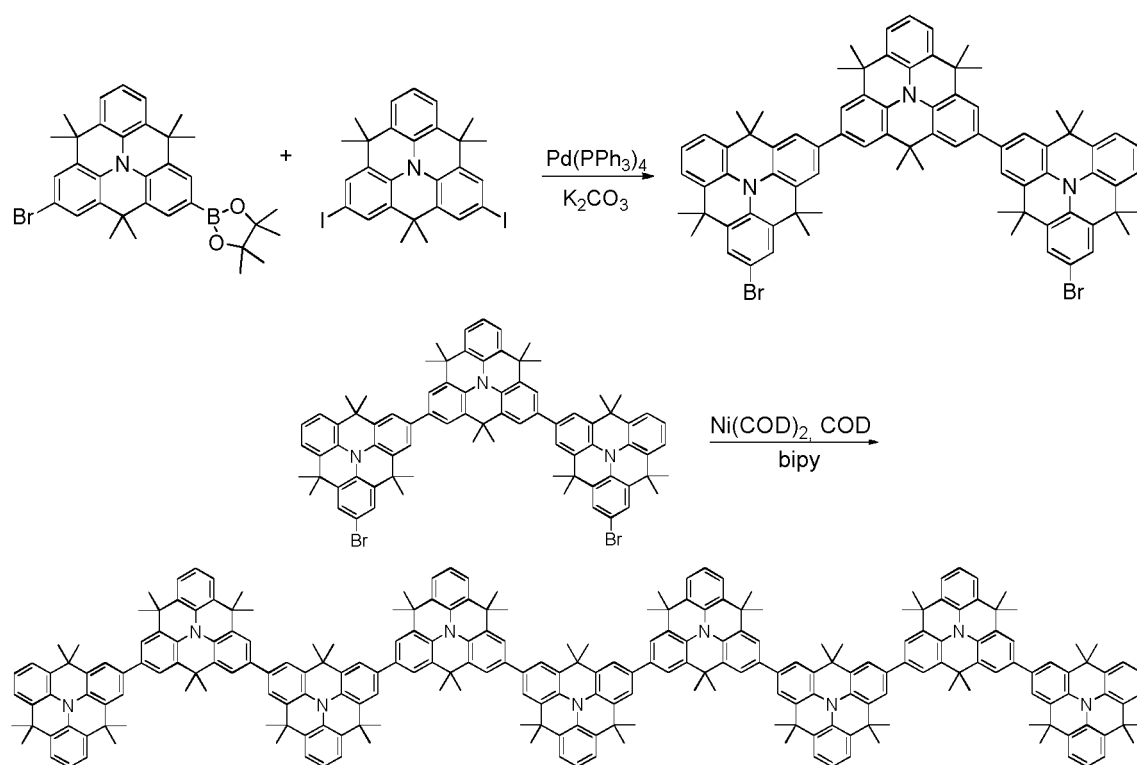
カップリング反応により、ハロゲン化末端繰り返し単位を有する式（I）の化合物が得られる場合、ハロゲン基は更に官能化され得る。好ましい実施態様では、この更なる官能化は、前述のカップリング反応の1つによって化合物（I）の骨格の形成と一緒にワンプット反応として実施される。従って、例えば、Ni（0）介在アリール-アリール結合の形成が、プロトン供与体でクエンチされる場合、ハロゲン基の少なくとも一部は、水素原子で置換されている。好適なプロトン供与体は、ブレンステッド酸、好ましくは、塩酸又は硫酸である。スキーム3によって九量体を得るための三量化において、ブレンステッド酸は、最終反応段階として添加され、その結果、末端トリアンギュレン単位は臭素原子によって置換されていない。代替的な変形において非置換又は置換のハロゲン化アリールがNi（0）介在アリール-アリール結合の形成に添加される場合、ハロゲン基の少なくとも1部は非置換又は置換のアリール基によって置換される。スキーム4による式（I）のポリマー化合物を得るための重合化において、プロモベンゼンが最終反応工程として添加され、その結果、得られたポリマーは末端フェニル基を有する。

10

【0096】

スキーム3：

【化12】



20

30

【0097】

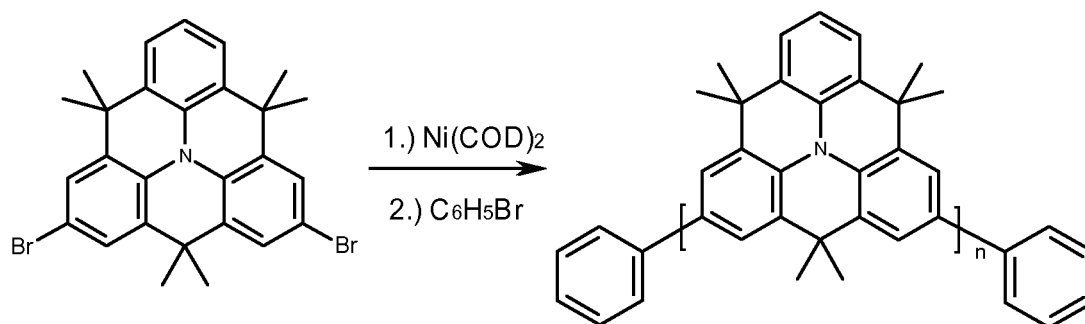
スキーム4は、Ni（0）介在アリール-アリール結合の形成によるトリアンギュレンポリマーの形成を示し、その際、nは繰り返し単位の数であり、好ましくは、20～75の範囲である。

40

【0098】

スキーム4：

【化 1 3】



10

【0099】

式（I）の化合物は、カラムクロマトグラフィーなどの当該技術分野で公知の方法によって単離され得る。

【0100】

式（I）の化合物は、特に、有機半導体、特に p 型半導体として好適である。

【0101】

好ましくは、式（I）の化合物は、色素増感型又はペロブスカイト型光電変換素子の製造のために使用される。

【0102】

好ましい実施態様は、

- 作用電極（アノード）の一部であるか又はこれを形成する導電層、
- 半導体金属酸化物及び発色物質を含む感光層、
- 式（I）の少なくとも 1 つの化合物を含む電荷輸送層、
- 対向電極（カソード）の一部であるか又はこれを形成する導電層を含む、色素増感型光電変換素子である。

20

【0103】

更に好ましい実施態様は、

- 作用電極（アノード）の一部であるか又はこれを形成する導電層、
- ペロブスカイト吸収材料を含む感光層、
- 式（I）の少なくとも 1 つの化合物を含む電荷輸送層、
- 対向電極（カソード）の一部であるか又はこれを形成する導電層を含む、ペロブスカイト型光電変換素子である。

30

【0104】

本発明の色素増感型光電変換素子は、液体又は固体状態の色素増感型光電変換素子の形であってよい。好ましくは、本発明の色素増感型光電変換素子は、固体状態の素子、特に固体状態の色素増感型太陽電池（s D S S C）の形である。

【0105】

本発明のペロブスカイト型光電変換素子は、一般に固体状態の素子の形である。第 1 の実施態様では、ペロブスカイト型光電変換素子の感光層は、ペロブスカイト吸収材料と少なくとも 1 つの半導電性金属酸化物を含む。好適な半導体金属酸化物は、色素増感光電変換素子の場合、以下に記載されるもの、特に TiO_2 である。この第 1 の実施態様による素子は、H.-S. Kimら, Scientific Reports, 2 : 59, DOI: 10.1038/srep00591に記載されている。第 2 の実施態様では、ペロブスカイト型光電変換の感光層は、ペロブスカイト吸収材料と n 型酸化物、特に Al_2O_3 として機能しない担体材料を含む。この第 2 の実施態様による素子は、M. M. Leeらによって Scienceexpress, 4 October 2012, 10.1126 / science.1228604に記載されている。

40

【0106】

本発明の文脈において、「層」は、必ずしも、それぞれの層が厳密に他の層から物理的に分離されていることを示唆するものではない。実際に、これらの層は互いに浸透し得る。例えば、電荷輸送層を構成する材料は、一般に、感光層内に浸透して半導体金属酸化物

50

と色素に密着しているので、高速電荷輸送が可能である。

【0107】

色素増感型又はペロブスカイト型光電変換素子の好適な製造方法は、以下の工程：

i) 導電層を提供する工程、

ii) 任意にその上に下塗り層を堆積する工程、

iii) 工程 i) で得られる導電層の上に又は、存在する場合、工程 ii) で得られる下塗り層の上に感光層を堆積する工程；半導性

iv) 工程 iii) で得られる感光層の上に電荷輸送層を堆積する工程；及び

v) 工程 iv) で得られる電荷輸送層の上に対向導電層を堆積する工程

を含む。

10

【0108】

色素増感型光電変換素子の場合、工程 iii) で製造される感光層は、発色物質によって増感される半導体金属酸化物を含む。ペロブスカイト型光電変換素子の場合、工程 iii) で製造される感光層は、ペロブスカイト吸収体と半導体金属酸化物又はn型酸化物として機能しない担体材料を含む。

【0109】

導電層及び／又は対向導電層は、光電変換素子の強度を向上させるために基板（支持体又は担体とも呼ばれる）の上に配置され得る。本発明において、導電層と、これがその上に配置される基板から構成される層は、導電性支持体と呼ばれる。対向導電層及び、これが任意に配置された基板から構成される層は、対向電極と呼ばれる。好ましくは、導電層及びこれが任意に配置された基板は透明である。対向導電層、さらには場合により任意に配置された支持体も透明であってよいが、これは重要ではない。

20

【0110】

本発明の方法で得られた光電変換素子に含まれるそれぞれの層は、以下に詳細に説明されている。

【0111】

(A) 導電層 [工程 (i)]

導電層は、それ自体が残りの層を支持するのに十分に安定であるか又は導電層を形成する導電性材料が基板（支持体又は担体とも呼ばれる）上に配置されているかいずれかである。好ましくは、導電層を形成する導電性材料は基板上に配置されている。基板上に配置された導電性材料の組み合わせは、以下において「導電性支持体」と呼ばれる。

30

【0112】

最初の例では、導電層は、好ましくは、十分な強度を有する材料で作られており、これは光電変換素子、例えば、白金、金、銀、銅、亜鉛、チタン、アルミニウムなどの金属及びそれらで構成される合金を十分に封止し得る。

【0113】

次の例では、基板上では導電性材料を含む導電層が一般に感光層の反対側に配置されているので、導電層は、感光層と直接接触している。

【0114】

導電性材料の好適な例としては、金属、例えば、白金、金、銀、銅、亜鉛、チタン、アルミニウム、インジウム及びこれらで構成された合金；炭素、特にカーボンナノチューブの形の炭素；導電性金属酸化物、特に透明導電性酸化物（TCO）、例えば、インジウム－錫複合酸化物、フッ素、アンチモン又はインジウムをドーブした酸化錫及びアルミニウムをドーブした酸化亜鉛が挙げられる。金属の場合、これらは一般に、それらが十分に透明な層を形成するように、薄膜の形で使用されている。更に好ましくは、導電性材料は、透明導電性酸化物（TCO）から選択される。これらの中でも、フッ素、アンチモン又はインジウムをドーブした酸化錫及びインジウム－錫酸化物（ITO）が好ましく、更に好ましいのは、フッ素、アンチモン又はインジウムをドーブした酸化錫であり、特に好ましいのはフッ素をドーブした酸化錫である。特に、酸化錫は SnO_2 である。

40

【0115】

50

導電層は好ましくは、 $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0116】

一般に、光は（対向導電層側からではなく）導電層側から照射される。従って、既に述べたように、導電層を担持する支持体、好ましくは全体として導電性支持体は、実質的に透明であることが好ましい。本願明細書では、「実質的に透明」との用語は、光の透過率が、可視領域～近赤外領域（ $400 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ ）の光に対して50%以上であることを意味する。光の透過率は、好ましくは、60%以上、更に好ましくは70%以上、特に80%以上である。導電性支持体は、特に好ましくは、感光層が感度を有する光に対して高い光透過率を有する。

10

【0117】

基板は、ガラス、例えば、ソーダガラス（即ち、強度に優れている）及び無アルカリガラス（即ち、アルカリ溶出に影響されない）で製造され得る。あるいは、透明ポリマーフィルムが基板として使用され得る。ポリマーフィルムの材料として使用されるのは、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアクリレート（PAr）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリイミド（PI）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ樹脂等であってよい。

20

【0118】

導電性支持体は、好ましくは、液体コーティング又は蒸着法によって、基板上に導電性材料を配置することによって製造される。

【0119】

基板上に配置されるべき導電性材料の量は、十分な透明性が確保されるように選択されている。適した量は、導電性材料と使用される基板に依存し且つ個別の場合につき決定される。例えば、導電性材料としてのTCO及び基板としてのガラスの場合、量は 1 m^2 当たり $0.01 \sim 100 \text{ g}$ であってよい。

【0120】

金属リードは、導電性支持体の抵抗を低減するために使用されるのが好ましい。金属リードは、好ましくは、白金、金、ニッケル、チタン、アルミニウム、銅、銀等の金属で作られている。金属リードが、蒸着法、スパッタ法等により基板上に設けられており、導電層が、その上に配置されていることが好ましい。金属リードによる入射光量の低下は、好ましくは10%以下、更に好ましくは1～5%以下に限定されている。

30

【0121】

（B）下塗り層（「緩衝層」）[任意の工程（ii）]

工程（i）で得られた層は、緩衝層で被覆されてよい。目的は電荷輸送層と導電層との直接接触を回避し、従って、特に電荷輸送層が固体の正孔輸送材料である場合の短絡を防止することである。

【0122】

この「下塗り」又は緩衝層材料は、好ましくは金属酸化物である。金属酸化物は、好ましくは、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化タングステン、酸化バナジウム又は酸化ニオブ、例えば、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 V_2O_5 又は Nb_2O_5 から選択され、更に好ましくは TiO_2 である。

40

【0123】

下塗り層は、例えば、Electrochim. Acta, 40, 643 to 652 (1995)に記載されるようなスプレー熱分解法、又は例えば、Thin Solid Films 445, 251-258 (2003), Surf. Coat. Technol. 200, 967～971頁 (2005)又はCoord. Chem. Rev. 248 (2004), 1479に記載されるようなスパッタリング法によって配置され得る。

【0124】

50

下塗り層の厚さは、好ましくは5～1000nm、更に好ましくは10～500nm、特に10～200nmである。

【0125】

(C) 感光層 [工程 (iii)]

第1の実施態様では、感光層は発色物質（色素又は感光性色素としても示される）で増感される半導体金属酸化物を含有する。色素増感半導体金属酸化物は、感光性物質として機能して光を吸収し、電荷分離を行い、それによって電子を生成する。一般に知られているように、薄層又は金属酸化物の膜は、有用な固体半導体材料（n型半導体）である。しかしながら、その大きなバンドギャップのために、それらは電磁スペクトルの可視領域で吸収せず、むしろUV領域で吸収する。従って、太陽電池の光電変換素子での使用のために、それらは約300～2000nmの範囲で吸収する色素で増感されなければならない。感光層では、色素分子は、十分なエネルギーを有する没入光の光子を吸収する。これは、半導体金属酸化物の伝導帯に電子を注入する色素分子の励起状態を作り出す。半導体金属酸化物は、電子を受信してこれを導電層に、更に作用電極に伝達する（下記参照）。

10

【0126】

第2の実施態様では、感光層は、ペロブスカイト吸収体及び半導体金属酸化物又はn型酸化物として機能しない担体材料を含む。

【0127】

(1) 半導体金属酸化物

n型半導体は、好ましくは、本発明で使用されており、その際、伝導帯の電子は、アノード電流を提供するために光励起状態で担体として機能する。

20

【0128】

好適な半導体金属酸化物は、有機太陽電池において有用であることが知られた全ての金属酸化物である。それらの酸化物としては、チタン、錫、亜鉛、鉄、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、セシウム、ニオブ又はタンタルの酸化物が挙げられる。更に、本発明において $M^1_x M^2_y O_z$ などの複合半導体を使用されており、その際、M、 M^1 及び M^2 は独立して金属原子を表し、Oは酸素原子を表し、x、y及びzは、中性分子を形成するために互いに結合された数を表す。例は TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 $SrTiO_3$ 、 Ta_2O_5 、 Cs_2O 、スズ酸亜鉛、ペロブスカイト型の複合酸化物、例えば、チタン酸バリウム及び二元系及び三元系酸化鉄である。

30

【0129】

好ましい半導体金属酸化物は、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、及び $SrTiO_3$ から選択される。これらの半導体の中で、更に好ましいのは、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 及びそれらの混合物である。更に一層好ましいのは、 TiO_2 、 ZnO 及びそれらの混合物であり、特に好ましいのは TiO_2 である。

【0130】

金属酸化物は、好ましくは非晶質又はナノ結晶の形で存在する。更に好ましくは、それらはナノ結晶の多孔質層として存在する。このような層は、多数の色素分子が吸収され得る大きな表面を有しており、従って、浸漬光の高吸収がもたらされる。金属酸化物層は、ナノロッドなどの構造化された形でも存在し得る。ナノロッドは、高い電子移動度と改善された色素による細孔の充填の利点を提供する。

40

【0131】

2つ以上の金属酸化物が使用される場合、2種以上の金属酸化物は、感光層が形成される時に混合物として適用され得る。あるいは、金属酸化物の層は、それとは異なる1種以上の金属酸化物で被覆され得る。

【0132】

金属酸化物は、GaP、ZnP又はZnSなどの、それとは異なる半導体上の層としても存在し得る。

【0133】

50

本発明において使用される TiO_2 及び ZnO は、好ましくは、アナターゼ型の結晶構造であり、その際、同様に好ましくはナノ結晶である。

【0134】

半導体は、その導電性を高めるために、ドーパントを含むか又は含まなくてもよい。好ましいドーパントは金属化合物、例えば、金属、金属塩及び金属カルコゲナイドである。

【0135】

感光層において、半導体金属酸化物層は、好ましくは、多孔性、特に好ましくは、ナノ多孔性、特にメソ多孔性である。

【0136】

多孔性材料は、多孔質、非平滑な表面を特徴とする。多孔性は、材料内の空隙空間の目安であり、総容量に対する空隙の体積の割合である。ナノ多孔性材料は、ナノメートル範囲、即ち、約 $0.2\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ 、好ましくは、 $0.2 \sim 100\text{ nm}$ の直径を有する細孔を有する。メソ多孔性材料は、 $2 \sim 50\text{ nm}$ の直径を有する細孔を有するナノ多孔性材料の特別な形である。この文脈において「直径」とは、細孔の最大寸法を指す。細孔の直径は、複数のポロシメータ法、例えば、光学的方法、吸収法、水蒸発法、水銀圧入法又はガス膨張法によって測定され得る。

【0137】

半導体金属酸化物層を製造するために使用される半導体金属酸化物の粒径は、一般に $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ 範囲である。その投影面積に相当する円の直径から得られる一次半導体粒子の平均サイズは、好ましくは 200 nm 以下、例えば $5 \sim 200\text{ nm}$ 、更に好ましくは 100 nm 以下、例えば $5 \sim 100\text{ nm}$ 又は $8 \sim 100\text{ nm}$ である。

【0138】

異なる粒径分布を有する2種以上の半導体金属酸化物は、感光層の製造中に混合され得る。この場合、更に小さな粒子の平均粒径は、好ましくは 25 nm 以下、更に好ましくは 10 nm 以下である。入射光線を散乱させることによって光電変換素子の光捕獲率を向上させるために、より大きな粒径、例えば、約 $100 \sim 300\text{ nm}$ の直径を有する半導体金属酸化物は、感光層に使用されてよい。

【0139】

半導体金属酸化物の好ましい製造方法は、例えば、Materia, 第35巻, 第9号, 1012~1018頁(1996年)に記載されているゾルゲル法である。塩化物を酸水素塩中で高温加水分解に付すことにより酸化物を製造することを含む、デグサ社によって開発された方法も好ましい。

【0140】

半導体金属酸化物として酸化チタンを使用する場合、上記のゾルゲル法、ゲルゾル法、高温加水分解法が好ましくは使用される。ゾルゲル法の中では、Barbeら, Journal of American Ceramic Society, 第80巻, 第12号, 3157~3171頁(1997年)及びBurnsideら, Chemistry of Materials, 第10巻, 第9号, 2419~2425頁(1998年)に記載されるようなのも好ましい。

【0141】

半導体金属酸化物は、工程(i)又は(ii)で得られる層が分散液又は粒子含有コロイド溶液で被覆される方法；上記のゾルゲル法等によって、工程(i)又は実施される場合、工程(ii)で得られた層の上に適用されてよい。湿式層の形成方法は、光電変換素子の大量生産に、半導体金属酸化物分散液の特性の改善に、及び工程(i)又は(ii)等で得られた層の適応性の改善に比較的に有利である。従って、湿式層の形成方法、コーティング法、印刷法、電解析出法及び電着技術は代表的な例である。更に、半導体金属酸化物層は、金属の酸化；金属溶液に配位子交換が行われるLPD（液相析出）法等；スパッタリング法；PVD（物理蒸着）法；CVD（化学蒸着）法；又は熱分解型金属酸化物前駆体が加熱された基板上に噴霧されて金属酸化物を生成するSPD（スプレー熱分解蒸着）法によって配置され得る。

【0142】

半導体金属酸化物を含有する分散液は、上記のゾルゲル法；乳鉢内で半導体を粉碎し；該半導体をミル内で粉碎する間にこれを分散し；溶媒内で半導体金属酸化物を合成して沈殿させることによって調製され得る。

【0143】

分散溶媒として、水又は有機溶媒、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、シトロネロール、ターピネオール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等、それらの混合物及び1種以上の有機溶媒と水との混合物も使用されてよい。ポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース及びカルボキシメチルセルロース、界面活性剤、酸、キレート剤等のポリマーは、必要に応じて、分散剤として使用され得る。特に、ポリエチレングリコールの分子量を変えることによって分散液の粘度及び半導体金属酸化物層の空隙率を制御することができ、ポリエチレングリコールを含有する半導体金属酸化物層はほとんど剥離しないため、ポリエチレングリコールが分散液に添加されてよい。

10

【0144】

好ましいコーティング方法としては、例えば、半導体金属酸化物を塗布するためのローラー法及び浸漬法、並びに例えば、層を較正するためのエアナイフ法及びブレード法が挙げられる。更に、塗布と較正が同時に実施され得る方法として好ましいのは、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、例えば、US 2, 761, 791号に記載されるような方法、押出法、カーテン法等である。更に、スピン法及びスプレー法が使用され得る。湿式印刷法に関しては、凸版印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、凹版印刷、ガム印刷、スクリーン印刷等が好ましい。好ましい層形成法は、分散液の粘度と所望の湿潤厚さに応じて、これらの方法から選択され得る。

20

【0145】

既に述べたように、半導体金属酸化物層は、単層に限定されない。それぞれ異なる粒径を有する半導体金属酸化物を含む分散液が、多層コーティングされてよい。更に、異なる種類の半導体金属酸化物、結合剤又は添加剤をそれぞれ含む分散液が、多層コーティングされてよい。多層コーティングは、単層の厚さが不十分である場合にも効果的に使用される。

【0146】

一般的に、感光層の厚さに等しい、半導体金属酸化物層の厚さの増加に伴って、投影面積の単位当たりそこに組み込まれた色素の量が増加して、より高い光捕獲率をもたらす。しかしながら、発生した電子の拡散距離も増加するので、電荷の再結合によるより高い損失率が予想される。更に、フタロシアニン及びポルフィリンなどの通常使用される色素は、高い吸収率を有しているため、薄層又は金属酸化物の膜は十分である。その結果、半導体金属酸化物層の好ましい厚さは、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ 、更に好ましくは 0.1 ～ $50\ \mu\text{m}$ 、更に一層好ましくは 0.1 ～ $30\ \mu\text{m}$ 、特に 0.1 ～ $20\ \mu\text{m}$ 、特に 0.5 ～ $3\ \mu\text{m}$ である。

30

【0147】

$1\ \text{m}^2$ の基板当たりの半導体金属酸化物のコーティング量は、好ましくは、 0.5 ～ $100\ \text{g}$ 、更に好ましくは、 3 ～ $50\ \text{g}$ である。

40

【0148】

半導体金属酸化物を工程(i)又は(ii)で得られた層の上に適用した後、得られた生成物を、好ましくは、熱処理(焼結工程)にかけ、金属酸化物粒子を互いに電子的接触させ、そして塗膜強度及びそれらと下の層との付着性を向上させる。加熱温度は、好ましくは 40 ～ 700°C 、更に好ましくは 100 ～ 600°C である。加熱時間は、好ましくは 10 分～ 10 時間である。

【0149】

しかしながら、導電層が、低融点又は軟化点を有する感熱材料、例えば、ポリマーフィルムを含有する場合、半導体金属酸化物の適用後に得られた生成物は、かかる基板を破損し得るため、好ましくは、高温処理が施されない。この場合、熱処理は、好ましくは、出

50

来る限り低い温度、例えば、50～350℃で行われる。この場合、半導体金属酸化物は、好ましくは、より小さな粒子を有するもの、特に5nm以下の中間粒径を有するものである。あるいは、鉱酸又は金属酸化物前駆体は、そのような低温で熱処理され得る。

【0150】

更に、熱処理は、加熱温度を低下させるために、紫外線、赤外線、マイクロ波放射、電界、超音波等を半導体金属酸化物に適用する間に実施され得る。不要な有機化合物等を除去するために、熱処理は、好ましくは、排気、酸素プラズマ処理、純水による洗浄、溶媒又はガス等と組み合わせて実施される。

【0151】

所望であれば、半導体金属酸化物層の性能を向上させるために、色素によってこれを増感する前に、半導体金属酸化物の層の上にブロッキング層を形成することが可能である。かかるブロッキング層は、通常、前述の熱処理後に導入される。ブロッキング層の形成例は、半導体金属酸化物層を、金属アルコキシド、例えば、チタンエトキシド、チタンイソプロポキシド又はチタンブトキシド、塩化物、例えば、塩化チタン、塩化スズ又は塩化亜鉛、窒化物又は硫化物の溶液に浸漬し、次いで基板を乾燥又は焼結することである。例えば、ブロッキング層は、金属酸化物、例えば、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SnO_2 、 ZnO 、 Eu_2O_3 、 Nb_2O_5 又はそれらの組み合わせ、 TiCl_4 、又はポリマー、例えば、ポリ（フェニレンオキシド-コー2-アリルフェニレンオキシド）又はポリ（メチルシロキサン）から作られている。かかる層の製造の詳細は、例えば、Electrochimica Acta 40, 643, 1995; J. Am. Chem. Soc 125, 475, 2003; Chem. Lett. 35, 252, 2006; J. Phys. Chem. B, 110, 1991, 2006に記載されている。好ましくは、 TiCl_4 が使用される。ブロッキング層は、通常、隙間なく、ぎっしり詰まっており、通常、半導体金属酸化物層よりも薄い。

【0152】

既に述べたように、半導体金属酸化物層は、多数の色素分子を吸着するために大きな表面積を有することが好ましい。半導体金属酸化物層の表面積は、好ましくは、その投影面積の10倍以上、更に好ましくは100倍以上高い。

【0153】

(2) 色素

感光層に発色物質として使用される色素は、これが特に可視領域及び／又は近赤外領域（特に約300～2000nm）の光を吸収することができ且つ半導体金属酸化物を増感することができる場合、特に限定されるものではない。例は、金属錯体色素（例えば、US 4, 927, 721号、US 5, 350, 644号、EP-A-1176646号、Nature 353号, 1991年, 737～740頁、Nature 395号, 1998年, 583～585頁、US 5, 463, 057号、US 5, 525, 440号、US 6, 245, 988号、WO 98/50393号を参照のこと）、インドリン色素（例えば、Adv. Mater. 2005年, 17, 813を参照のこと）、オキサジン系色素（US 6, 359, 211号を参照のこと）、チアジン色素（例えば、US 6, 359, 211号を参照のこと）、アクリジン色素（例えば、US 6, 359, 211号を参照のこと）、ポルフィリン色素、メチン色素（好ましくはポリメチン色素、例えば、シアニン色素、メロシアニン色素、スクアリリウム色素等；例えば、US 6, 359, 211号、EP 892411号、EP 911841号、EP 991092号、WO 2009/109499号を参照のこと）及びリレン色素（例えばJP-A-10-189065号、JP 2000-243463号、JP 2001-093589号、JP 2000-100484号、JP 10-334954号、New J. Chem. 26, 2002年, 1155～1160頁、特にDE-A-102005053995号及びWO 2007/054470号を参照のこと）である。

【0154】

光電変換素子の光電変換の波長域を大きくするために、及び光電変換効率を高めるために、2種以上の色素が混合物として又はそれらを組み合わせて使用され得る。2種以上の

色素を使用する場合、色素の種類及び比は、波長範囲及び光源の強度分布に応じて選択され得る。

【0155】

例えば、リレン色素の吸収は共役系の程度に依存する。DE-A-10 2005 053 995号のリレン誘導体は、400nm（ペリレン誘導体I）～900nm（クアテリレン誘導体I）の吸収を有する。テリレン系色素は約400～800nmを吸収する。従って、できるだけ大きな電磁波の範囲にわたって吸収を得るために、異なる吸収極大を有するリレン色素の混合物を使用することが有利である。

【0156】

色素は、好ましくは、半導体金属酸化物の表面に相互作用し得る又は吸着し得る、インターロック基又はアンカー基を有する。好ましいインターロック基としては、酸性基、例えば、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 及び $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、及び π 導電性キレート基、例えば、オキシム基、ジオキシム基、ヒドロキシキノリン基、サリチル酸基、及び α -ケトエノレート基が挙げられる。無水物基はインサイチュでカルボン酸基に反応するので、無水物基も適している。その中で、好ましいのは酸性基であり、特に好ましいのは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 及び $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ である。インターロック基は、アルカリ金属等との塩、又は分子内塩を形成し得る。ポリメチン色素の場合、メチン鎖によって形成されるスクアリリウム環基又はクロコニウム環基などの酸性基はインターロック基として作用し得る。

【0157】

好ましくは、色素は遠位端（即ち、アンカー基の反対側にある色素分子の末端）を有し、1つ以上の電子供与基は、電子を半導体金属酸化物に供与した後に色素の再生成を促進し、任意に、供与された電子との再結合も防ぐ。

【0158】

色素は、これらの成分を互いに接触させることによって、例えば、半導体金属酸化物層の適用後に得られる生成物を色素吸着溶液中に浸漬するか、又は色素吸着溶液を半導体金属酸化物層に塗布することによって半導体金属酸化物に吸着され得る。前者の場合、浸漬法、ディッピング法、ローラー法、エアナイフ法等が使用され得る。浸漬法において、

色素は、JP 7249790号に記載されるように加熱の間、室温で又は還流下で吸着され得る。後者の塗布方法として、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、押出法、カーテン法、スピン法、スプレー法等が使用され得る。更に、色素は、インクジェット法によって画像上の半導体金属酸化物層に適用されてよく、それによって画像の形状を有する光電変換面を提供する。

【0159】

これらの方法は、WO 2012/001628 A1号に記載されるように、半導体金属酸化物が添加剤、例えば、少なくとも1種のヒドロキサム酸又はその塩で処理されている間に、色素が半導体金属酸化物に吸着される場合も使用することができる。従って、色素吸着溶液は、添加剤、特に1種以上のヒドロキサム酸又はその塩を含有し得る。好ましくは、色素、例えば、懸濁液又は溶液の形態の色素は、半導体金属酸化物が新たに焼結する時、即ち、まだ温かい時に半導体金属酸化物と接触する。接触時間は、色素を金属酸化物の表面に吸着させるだけ十分に長くなければならない。接触時間は通常、0.5～24時間である。

【0160】

1種を超える色素が適用されるべき場合、2種以上の色素の適用は、例えば、2種以上の色素の混合物を使用することによって、又はその後一方の染料を他方の染料の後に適用することによって、同時に行うことができる。

【0161】

染料はまた、少なくとも1種のヒドロキサム酸又はその塩との混合物にも適用され得る。追加的に又は代替的に、色素は、電荷輸送材料と組み合わせて適用され得る。

【0162】

10

20

30

40

50

半導体金属酸化物層上の未吸着の色素は、好ましくは、色素吸着プロセスの直後に洗浄によって除去される。洗浄は、好ましくは、極性溶媒で、特に極性有機溶媒、例えば、アセトニトリル又はアルコール溶媒中で、槽を湿式洗浄することによって行われる。

【0163】

半導体金属酸化物に吸着された色素の量は、好ましくは、1 gの半導体金属酸化物当たり0.01～1ミリモルである。かかる色素の吸着量は、通常、半導体への十分な増感に影響を与える。少なすぎる量の色素は不十分な増感効果をもたらす。他方では、未吸着の色素は、半導体金属酸化物上に浮いて増感効果の減少をもたらす。

【0164】

色素の吸着量を増加させるために、半導体金属酸化物層は、色素をその上に吸着させる前に熱処理され得る。熱処理後、水が半導体金属酸化物層上に吸着されることを防ぐために、層を室温まで冷却する前に、色素が、60～150℃の温度を有する半導体金属酸化物層上に迅速に吸着されることが好ましい。

【0165】

(3) ペロブスカイト吸収材料

ペロブスカイト吸収材料は、好ましくは、有機金属ハライド化合物である。好ましいのは式 $(R^d NH_3) Pb X^a_3$ (式中、 R^d は $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり且つ X^a はCl、Br又はIである)の化合物である。特に好ましいのは、 $(CH_3 NH_3) Pb I_3$ 、 $(CH_3 CH_2 NH_3) Pb I_3$ 、 $(CH_3 NH_3) Pb I_2 Cl$ 及び $(CH_3 CH_2 NH_3) Pb I_2 Cl$ である。

【0166】

(4) 非半導体担体材料

非半導体担体材料として好ましいのは $Al_2 O_3$ である。

【0167】

(5) 不動態化材料

半導体金属酸化物中の電子と電荷輸送層との再結合を防止するために、不動態化層は、半導体金属酸化物上に設けられ得る。不動態化層は、色素の吸着前に、さらにはヒドロキサム酸又はその塩の吸着前に、又は色素吸着プロセス及びヒドロキサム酸又はその塩による処理後に設けられ得る。好適な不動態化材料は、アルミニウム塩、 $Al_2 O_3$ 、シラン、例えば、 $CH_3 Si Cl_3$ 、有機金属錯体、特に Al^{3+} 錯体、4-tert-ブチルピリジン、 MgO 、4-グアニジノ酪酸及びヘキサデシルマロン酸である。不動態化層は好ましくは非常に薄い。

【0168】

(D) 電荷移動層 [工程 (IV)]

電荷移動層は、電子を酸化された色素に補充する。本発明の好ましい実施態様によれば、電荷輸送層は、正孔輸送材料 (p型半導体) として少なくとも1種の式 (I) の化合物を含む。式 (I) の好適な好ましい化合物に関しては、前述の式 (I) の化合物の好適な好ましい実施態様を参照されたい。

【0169】

電荷輸送層は、式 (I) の化合物とは異なる少なくとも1つの更なる正孔輸送材料を含み得る。

【0170】

好適な追加の正孔輸送材料は、無機正孔輸送材料、有機正孔輸送材料又はそれらの組合せである。好ましくは、付加的な正孔輸送材料は固体状態である。これらの化合物は、当業者に知られている。

【0171】

好ましい実施態様では、本発明による色素増感型又はペロブスカイト型光電変換素子は、少なくとも1種の式 (I) の化合物の他に更なる正孔輸送材料を含んでいない。

【0172】

電荷輸送層の形成方法

10

20

30

40

50

電荷輸送層は、例えば、以下の2つの方法のうちの1つによって提供され得る。第1の方法によれば、最初に、対向電極が感光層上に配置され、次に、電荷輸送層の材料が液体の状態で塗布されて、それらの間の隙間に浸透する。第2の方法によれば、最初に電荷輸送層が感光層上に直接配置され、その後に対向電極が配置される。

【0173】

第2の方法により湿式電荷輸送層を設ける場合、湿式電荷輸送層が感光層に適用され、対向電極は、それを乾燥させることなく、湿潤電荷輸送層上に配置され、それらの縁は、必要であれば、液漏れを防止するための処理が施される。第2の方法によってゲルの電荷輸送層を設ける場合、電荷輸送材料は液体状態で適用され、重合等によりゲル化され得る。この場合、対向電極は、電荷輸送層の乾燥及び固定の前後に電荷輸送層上に配置されてよい。

10

【0174】

電荷輸送層は、例えば、ローラー法、ディップ法、エアーナイフ法、押出法、スライドホッパー法、ワイヤーバー法、スピン法、スプレー法、キャスト法又は印刷法によって配置され得る。好適な方法は、上記の、半導体金属酸化物層の形成方法又は半導体への色素の吸着方法に類似する。

【0175】

電荷輸送層が少なくとも1種の固体電解質から構成される場合、固体の正孔輸送材料等は、乾式成膜法、例えば、物理的真空蒸着法又はCVD法の後に、対向電極をその上に配置することによって形成され得る。正孔輸送材料は、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピコート法、浸漬法、電解重合法、光重合法、これらの方法の組み合わせ等によって感光層内に浸透され得る。

20

【0176】

(E) 対向電極 [工程(v)]

既に述べたように、対向電極は、任意に上記で定義されるような基板によって支持されている、対向導電層である。対向導電層に用いられる導電性材料の例としては、金属、例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム及びインジウム；混合物及びそれらの合金、特にアルミニウム及び銀のもの；炭素；特に導電性金属酸化物、例えば、インジウム-錫複合酸化物及びフッ素ドープ錫酸化物が挙げられる。これらのうち、好ましいのは、白金、金、銀、銅、アルミニウム及びマグネシウムであり、特に好ましいのは銀又は金である。特に、銀が使用される。好適な電極は、その他に、混合された無機/有機電極及び多層電極、例えば、LiF/Al電極である。好適な電極は、例えば、WO02/101838号（特に18～20頁）に記載されている。

30

【0177】

対向電極の基板は、好ましくは、導電性材料で被覆又は蒸着されるべきガラス又はプラスチックで作られている。対向導電層は、好ましくは、厚さが特に限定されていなくても、3nm～10μmの厚さを有する。

【0178】

光は工程(i)で施された導電層及び工程(v)で設けられた対向電極のうちの片側又は両側から照射され得るため、それらのうち少なくとも1つは、感光層に光が到達するように実質的に透明であるべきである。発電効率を向上させる観点から、工程(i)で設けられる導電層は、入射光に対して実質的に透明であることが好ましい。この場合、対向電極は好ましくは光反射性を有している。かかる対向電極は、金属又は導電性酸化物の蒸着層を有するガラス又はプラスチック、又は金属薄膜から構成され得る。「集光器」とも呼ばれる、このタイプの素子は、例えば、WO02/101838号の実施例（特に23～24頁）に記載されている。

40

【0179】

対向電極は、金属メッキ又は気相蒸着（物理蒸着(PVD)、CVD等）で導電性材料を電荷輸送層上に直接塗布することによって配置され得る。導電性支持体と同様に、金属リードが、対向電極の抵抗を低減するために使用されることが好ましい。金属リードは、

50

特に好ましくは透明な対向電極のために使用される。対向電極に使用される金属リードの好ましい実施態様は、上記の導電層に使用される金属リードのものと同一である。

【0180】

(F) その他

少なくとも1つの更なる機能層、例えば、保護層及び反射防止層は、導電層及び／又は対向電極のうちの1つ又は両方に配置され得る。機能層は、塗布法、蒸着法、及び付着法などのそのために使用される材料に応じて選択された方法によって配置され得る。

【0181】

(G) 光電変換素子の内部構造

上記のように、光電変換素子は、所望の最終用途に応じて様々な内部構造を有し得る。構造は、2つの主要な形態、両面から光の入射を可能にする構造と片面からのみそれを可能にする構造に分類される。第1の場合、感光層、電荷輸送層及び任意に存在する他の層は、透明導電層と透明対向導電層との間に配置されている。この構造は、素子の両面からの光の入射を可能にする。第2の場合、透明導電層と透明対向導電層のうち一方は透明であるが、他方は透明ではない。当然のことながら、導電層が透明である場合、光は導電層側から浸漬するが、対向導電層が透明である場合、光は対向電極側から浸漬する。

【0182】

本発明は更に、本発明の方法によって得られる光電変換素子に関する。

【0183】

好ましくは、本発明の光電変換素子は、

I) 導電層；

II) 任意に下塗り層、

III) 感光層；

IV) 式(I)の少なくとも1つの化合物を含む、電荷輸送層；及び

V) 対向導電層

を含む。

【0184】

光電セル

本発明はまた、上記のような光電変換素子を含む光電セル、好ましくは、太陽電池に関する。

【0185】

光電セルは、光電変換素子を外部回路に接続して電氣的に作用させるか又は外部回路に電気を発生させることで構成されている。イオン導電性材料からなる電荷輸送層を有するこのような光電セルは、光電気化学セルと呼ばれる。太陽光を使用する発電を目的とした光電セルは、太陽電池と呼ばれる。

【0186】

従って、本発明の光電セルは、本発明の光電変換素子を外部回路に接続して電氣的に作用させるか又は外部回路に電気を発生することで構成されている。好ましくは、光電セルは、太陽電池、即ち、太陽光を使用する発電を目的としたセルである。

【0187】

光電池の側面は、好ましくは、セルの劣化及び内容物の揮発を防止するために、ポリマー又は接着剤等で封止されている。外部回路は、リードを介して導電性支持体及び対向電極に接続されている。様々な既知の回路が、本発明において使用され得る。

【0188】

本発明の光電変換素子が太陽電池に適用される場合、太陽電池の内部構造は、上記の光電変換素子のものと本質的に同一であってよい。本発明の光電変換素子を含む太陽電池は、公知のモジュール構造を有し得る。太陽電池の一般的に知られたモジュール構造では、セルは、金属、セラミック等の基板上に配置され、コーティング樹脂、保護ガラス等で被覆され、それによって光が基板の反対側から導入される。太陽電池モジュールは、光を透明基板側から導入するために、セルが透明材料、例えば、強化ガラスの基板上に配置され

10

20

30

40

50

る構造を有し得る。具体的には、一般にアモルファスシリコン太陽電池等で用いられるスーパーストレート型モジュール構造、基板型モジュール構造、ポッティング型モジュール構造、基板一体型モジュール構造は、太陽電池モジュール構造として知られている。本発明の光電変換素子を含む太陽電池は、例えば、それぞれの特定の使用の要求に応じて適応され得る上記の構造から、適切に選択されるモジュール構造を有し得る。

【0189】

本発明の太陽電池は、タンデムセルで使用され得る。従って、本発明はまた、本発明の色素増感太陽電池及び有機太陽電池を含むタンデム型セルに関する。

【0190】

タンデム型セルは原則的に例えば、WO2009/013282号に記載されている。本発明のタンデム型セルは、WO2009/013282号に記載されたものとして製造され得るが、その際、本発明の太陽電池は、この文献に記載された色素増感太陽電池に置き換わる。

【0191】

式(I)の化合物は、有利には、有機電界効果トランジスタに特に適している。それらは、例えば、集積回路(IC)の製造に使用されており、そのため、慣用のnチャネルMOSFET(金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ)が今日まで使用されている。これらは、従って、CMOS様の半導体装置、例えば、マイクロプロセッサ、マイクロコントローラ、スタティックRAM及び他のデジタル論理回路である。半導体材料の製造のために、式(I)の化合物が、以下のプロセス：印刷(オフセット、フレキソ、グラビア、スクリーン印刷、インクジェット、電子写真)、蒸着、レーザー転写、フォトリソグラフィ、ドロップキャスティングのうちの1つによって更に処理され得る。それらは特に、ディスプレイ(特に大きな表面積及び/又はフレキシブルディスプレイ)、RFIDタグ、スマートラベル及びセンサでの使用に適している。

【0192】

式(I)の化合物は、有利には、有機電界効果トランジスタ、有機太陽電池及び有機発光ダイオードにおいて電子伝導体としても適している。それらはまた、特に、励起子太陽電池における励起子輸送材料として有利である。

【0193】

本発明は、更に、少なくとも1つのゲート構造を有する基板、ソース電極及びドレイン電極、並びに半導体として上記で定義された少なくとも1種の式(I)の化合物を含む有機電界効果トランジスタを提供する。

【0194】

本発明は更に、複数の有機電界効果トランジスタを有する基板を提供し、その際、電界効果トランジスタの少なくとも一部が、上記で定義された少なくとも1種の式(I)の化合物を含む。

【0195】

本発明はまた、少なくとも1つのかかる基板を含む半導体装置を提供する。

【0196】

具体的な実施態様は、有機電界効果トランジスタのパターン(トポグラフィー)を有する基板であり、それぞれのトランジスタは、

- 基板上に配置された有機半導体；
 - 導電チャネルの導電性を制御するためのゲート構造；及び
 - チャネルの2つの端に導電性のソース電極及びドレイン電極
- を含み、有機半導体は少なくとも1種の式(I)の化合物からなるか又は式(I)の化合物を含む。更に、有機電界効果トランジスタは一般に誘電体を含む。

【0197】

具体的な実施態様は、有機電界効果トランジスタのパターン(トポグラフィー)を有する基板であり、それぞれのトランジスタは、

- 基板上のバッファ層上に配置された有機半導体；

ー 導電チャネルの導電性を制御するためのゲート構造；及び
ー チャネルの2つの端に導電性のソース電極及びドレイン電極
を含み、有機半導体は少なくとも1種の式(I)の化合物からなるか又は式(I)の化合物を含む。更に、有機電界効果トランジスタは一般に誘電体を含む。

【0198】

本発明の更なる態様は、n型及び／又はp型半導体であってよい、複数の半導体部品を含む電子部品の提供である。かかる部品の例は、電界効果トランジスタ(FET)、バイポーラ接合トランジスタ(BJT)、トンネルダイオード、コンバータ、発光部品、生物学的及び化学的検出器又はセンサ、温度依存性検出器、光検出器、例えば、偏光感受型光検出器、ゲート、AND、NAND、NOT、OR、TOR及びNORゲート、レジスタ、スイッチ、タイマーユニット、静的又は動的記憶装置及び他の動的又は連続的、論理的、又は他のデジタル部品、例えば、プログラマブルスイッチである。

【0199】

式(I)の化合物はまた、有機光電池(OPV)での使用にも特に有利に適している。好ましいのは、励起状態の拡散(励起子拡散)によって特徴付けられる太陽電池でのそれらの使用である。この場合、利用される半導体材料のうちの1つ又は両方が、励起状態の拡散(励起子の移動)にとって注目に値する。また適しているのは、ポリマー鎖に沿って励起状態の伝導を可能にするポリマーによる励起状態の拡散によって特徴付けられる少なくとも1つの半導体材料の組み合わせである。本発明の文脈において、そのような太陽電池は励起子太陽電池と呼ばれる。太陽電池内での太陽エネルギーの電気エネルギーへの直接変換は、半導体材料の内部光効果、即ち、光子の吸収による電子-正孔対の生成及びp-n型移行又はショットキー接触での負及び正の電荷キャリアの分離に基づくものである。励起子は、例えば、光子が半導体に貫入し、且つ電子を励起して価電子帯から伝導帯に移行させる時に形成され得る。電流を発生させるために、吸収された光子によって生成される励起状態は、しかしながら、その後、アノードとカソードに流れる正孔と電子を生成するために、p-n遷移に到達しなければならない。こうして生成した光起電力は、太陽電池が電力を供給する外部回路において光電流をもたらし得る。半導体は、そのバンドギャップよりも大きなエネルギーを有するそれらの光子のみを吸収し得る。従って、半導体のバンドギャップの大きさは、電気エネルギーに変換され得る太陽光の割合を決定する。太陽電池は、通常、非常に効率的に太陽エネルギーを利用するために、異なるバンドギャップを有する2つの吸収材料からなる。殆どの有機半導体は、10nmまでの励起子拡散長を有する。励起状態が非常に大きな距離にわたり通過され得る有機半導体がここでは未だ必要とされている。ここで驚くことに、上記の一般式(I)の化合物が、特に有利には、励起子太陽電池における使用に適していることが判明した。

【0200】

有機太陽電池は、一般に層構造を有し且つ一般に少なくとも以下の層：アノード、光活性層及びカソードを含む。これらの層は一般にこの目的に適した基板に適用される。有機太陽電池の構造は、例えば、US2005/0098726号及びUS2005/0224905号に記載されている。

【0201】

本発明は、少なくとも1つのカソードと少なくとも1つのアノードを有する基板、及び光活性材料として上記に定義された少なくとも1種の一般式(I)の化合物を含む有機太陽電池を提供する。本発明の有機太陽電池は少なくとも1つの光活性領域を含む。光活性領域は、それぞれが均一な組成を有し且つ平坦な供与体-受容体ヘテロ接合を形成する、2つの層を含み得る。光活性領域は、混合層も含み、且つ供与体-受容体バルクヘテロ接合の形の供与体-受容体ヘテロ接合を形成し得る。バルクヘテロ接合の形の光活性供与体-受容体遷移を有する有機太陽電池は、本発明の好ましい実施態様である。

【0202】

本発明は更に、上部電極、下部電極を含むエレクトロルミネセンス(EL)装置であって、前記電極のうち少なくとも1つが、透明な、電界発光層及び任意の補助層であり、そ

の際、エレクトロルミネセンス装置が上記で定義された少なくとも1種の式Iの化合物を含む、前記装置を提供する。EL装置は、電圧が電流と一緒に印加される時に発光する事実によって特徴付けられる。かかる装置は、発光ダイオード(LED)のような工業技術において長い間知られている。発光は、正電荷(正孔)と負電荷(電子)が光の放出と組み合わされる事実によるものである。本願の意味において、エレクトロルミネセンス装置と有機発光ダイオード(OLED)との用語は同義語として使用されている。原則として、EL装置は複数の層から構成されている。これらの層のうち少なくとも1つは、1種以上の有機電荷輸送化合物を含有する。層の構造は、原則として以下の通りである：

1. キャリア、基板
2. ベース電極(アノード)
3. 正孔注入層
4. 正孔輸送層
5. 発光層
6. 電子輸送層
7. 電子注入層
8. 上部電極(カソード)
9. コンタクト
10. カバーリング、カプセル化。

10

【0203】

この構造は、最も一般的な場合を表しており、1つの層が複数のタスクを実行するように、個々の層を省略して簡略化することができる。最も簡単な場合、EL装置は、光の放出を含む、全ての機能を果たす、有機層がその間に配置されている2つの電極から構成されている。有機発光ダイオードの構造及びその製造プロセスは、原則的に、例えば、WO 2005/019373号から当業者に知られている。OLEDの個々の層に適した材料は、例えば、WO 00/70655号に開示されている。ここでこれらの文献の開示を参照されたい。原則的に、本発明によるOLEDは、当業者に公知の方法によって製造され得る。第1の実施態様では、OLEDは、個々の層の適切な基板上への連続蒸着によって製造される。蒸着の場合、慣用の技術、例えば、熱蒸着、化学蒸着等を使用することが可能である。別の実施態様では、有機層は、当業者に公知のコーティング技術が使用される適切な溶媒の溶液又は分散液から被覆され得る。

20

30

【0204】

本発明は、以下の非限定的な実施例を参照して詳細に説明されている。

【図面の簡単な説明】

【0205】

【図1】図1は、正孔輸送材料としてトリアンギュレンモノマー又はスピロMeOTADを含むDSSCの寿命にわたる効率(η)の比較を示す。

【0206】

実施例

略語：

bipy 2, 2'-ビピリジン
 COD 1, 5-シクロオクタジエン
 DMF N, N-ジメチルホルムアミド
 KOAc 酢酸カリウム
 MeOH メタノール
 NaOMe ナトリウムメタノラート
 NBS N-ブロモスクシンイミド
 NIS N-ヨードスクシンイミド
 Pd(dppf)Cl₂ [1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-フェロセン] ジクロロパラジウム(II) ジクロロメタン

40

【0207】

50

I) 化合物 (I) の製造

一般的な手順

電界脱離質量スペクトルを、 m/z 110~3,300の間で収集されたデータを用いて、VGインスツルメンツZAB 2-SE-FPD分光計で得た。MALDI-TOF分光法を、337nmの窒素レーザーを用いて、ブルカー反射II TOF分光計で行った。サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 分析を、ポリスチレン標準に対してRI及びUV (254nm) 検出器に接続されたSDV (PSS) カラム (106, 104、及び500 Å 多孔度) を用いて行い、溶出溶媒としてTHFを用いて1,4-ポリ (パラフェニレン) (PPP) について較正を行った。高分解能質量分析を、ESI-Q-TOFシステム (マクシス、BrukerDaltonics、ドイツ) で行った。装置を、MS実験のために、広い通過四重極モードで操作し、その際、TOFデータを m/z 100~5,000の間に収集する。NMR測定を、Bruker AVANCE 250及びBruker AVANCE 300システムで記録した。¹H NMRスペクトル (5ミリメートルのBBIのz勾配プローブ) の場合、128個の過渡を、5秒のリサイクル遅延と共に9,3μs長の90°パルス及び12600Hzのスペクトル幅で使用した。温度を298.3Kに維持し、トップスピン3.0ソフトウェア (ブルカー) を使用して、標準¹HメタノールNMR試料により調整した。プロトン及び炭素スペクトルをCD₂Cl₂及びCDCl₃で測定し、スペクトルを以下のように参照した: δ (¹H) = 5.32 ppmにおける残留CHDCl₂、δ (¹H) = 3.26 ppmにおけるCHCl₃。割り当ては¹H、¹H COSY (相関分光法)、2D法によって達成した。ホモ核2D COSY実験の分光幅は、通常、両方の寸法 (f1とf2) で14000ヘルツであり、緩和遅延1.2秒であった。

【0208】

4,4,8,8,12,12-ヘキサメチル-8,12-ジヒドロ-4H-ベンゾ [1,9] キノリジノ [3,4,5,6,7-defg] -アクリジンは、以下の文献によって合成した:

(1) Fang, Z.; Zhang, X. H.; Lai, Y. H.; Liu, B. Chem. Commun. 2009, 920.

(2) Fang, Z.; Teo, T. L.; Cai, L. P.; Lai, Y. H.; Samoc, A.; Samoc, M. Org. Lett. 2009, 11,1.

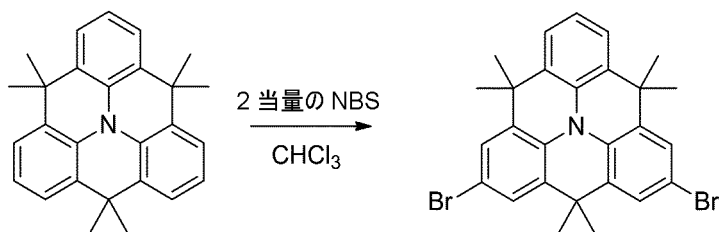
(3) Fang, Z.; Chellappan, V.; Webster, R. D.; Ke, L.; Zhang, T. F.; Liu, B.; Lai, Y. H. J. Mater. Chem. 2012, 22,15397.

【0209】

実施例 1:

2,6-ジブromo-4,4,8,8,12,12-ヘキサメチル-8,12-ジヒドロ-4H-ベンゾ [1,9] キノリジノ [3,4,5,6,7-defg] アクリジン

【化14】



【0210】

4,4,8,8,12,12-ヘキサメチル-8,12-ジヒドロ-4H-ベンゾ [1,9] キノリジノ [3,4,5,6,7-defg] アクリジン (0.5g、1.37ミリモル) のCHCl₃溶液 (40mL) に、0℃で20分かけてN-ブロモスクシンイミド (0.487グラム、2.74ミリモル) を添加した。室温まで加温しながら、得られた溶液を、光の不存在で一晩攪拌した。反応はNa₂S₂O₃の飽和水溶液でクエンチした。得られた混合物をCH₂Cl₂ (3×) で抽出し、合わせた有機画分をMgSO₄

で乾燥させた。濾過して溶媒を蒸発させた後、残渣をカラムクロマトグラフィー（シリカ、 n -ヘキサン/ CH_2Cl_2 4:1）にかけた。エタノールからの最終的な再結晶化によって、2, 6-ジブプロモ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジンが白色粉末（0.55 g、77%）として得られた。

^1H NMR (CDCl_3 , 250 MHz, δ): 1.51 (s, 6H), 1.53 (s, 12H), 7.08 (t, $J_1 = J_2 = 6.3$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.37 (dd, $J_1 = J_2 = 2.5$ Hz, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 63 MHz, δ): 132.2, 131.6, 131.5, 131.2, 131.0, 129.4, 126.5, 126.1, 123.7, 123.5, 115.8, 35.6, 33.0, 32.5, 29.7. FD-MS (8kV): $m/z = 521.9$ (100%, M^+). $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{N}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) の ESI-HR MS 計算値 522.0432, 実測値 522.0441.

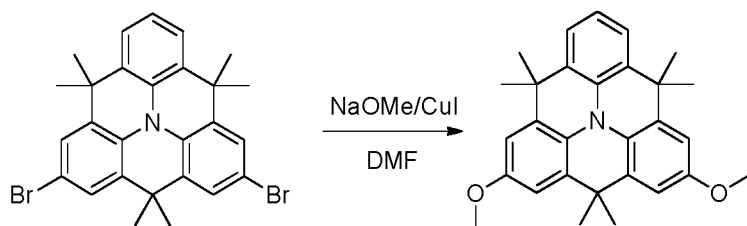
10

【0211】

実施例 2:

2, 6-ジメトキシ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン
この実施例は、化合物 (I) の官能化の可能性を実証する。

【化15】



20

【0212】

火炎乾燥した 50 mL のシュレンクフラスコに、ナトリウムメタノレート（1.90 g、35.1 ミリモル、6.5 mL；MeOH 中 5.4 M）、ヨウ化銅 (I)（0.77 g、4.05 ミリモル）及び 2, 6-ジブプロモ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン（0.21 g、0.40 ミリモル）を装入し、N, N-ジメチルホルムアミド（12.4 mL）中で懸濁し、30 分間アルゴンで脱気した。この混合物をアルゴン雰囲気下にて 100 °C で一晩攪拌した。反応を、 NH_4Cl 水溶液の添加によって停止し、反応混合物を CH_2Cl_2 （3 x）で抽出した。合わせた有機画分を、 MgSO_4 で乾燥し、濾過し、溶媒を蒸発させた。粗生成物をカラムクロマトグラフィー（シリカ、 n -ヘキサン/酢酸エチル 8:1）によって精製すると、2, 6-ジメトキシ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジンが、緑がかった油（0.12 g、70%）として得られた。

30

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz, δ): 1.49 (s, 12H), 1.52 (s, 6H), 3.74 (broad s, 6H), 6.84 (s, 4H), 7.24 (m, 3H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 63 MHz, δ): 30.1, 32.2, 55.8, 109.5, 110.5, 116.5, 123.0, 123.7, 123.9, 139.1 (10 out of 11). FD-MS (8kV): $m/z = 425.7$ (100%, M^+).

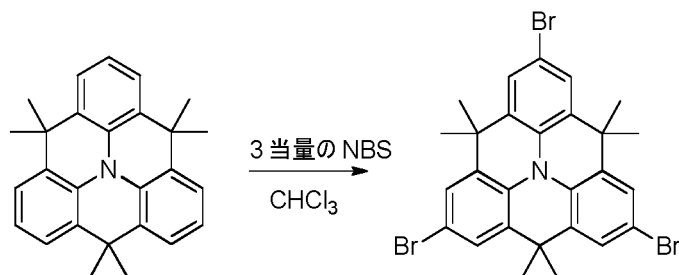
40

【0213】

実施例 3:

2, 6, 10-トリブプロモ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン

【化 16】



【0214】

10

4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン(0.516 g、1.41ミリモル)のCHCl₃溶液(30 ml)に、0℃でN-ブロモスクシンイミド(0.754 g、4.24ミリモル)を添加した。室温まで加温しながら、得られた溶液を、光の不存在で一晩攪拌した。反応をNa₂S₂O₃の飽和水溶液でクエンチした。得られた混合物をCH₂Cl₂(3×)で抽出し、合わせた有機画分をMgSO₄で乾燥させた。溶媒の濾過及び蒸発後、残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカ、n-ヘキサン/CH₂Cl₂ 4:1)にかけた。エタノールからの最終的な再結晶化によって2, 6, 10-トリブロモ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジンが白色の粉末(0.760 g、90%)として得られた。

20

¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz, δ): 1.61 (s, 18H), 7.47 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 63 MHz, δ): 29.7, 32.5, 115.8, 123.6, 126.5, 131.8. FD-MS (8kV): m/z = 600.5 (100%, M⁺).

【0215】

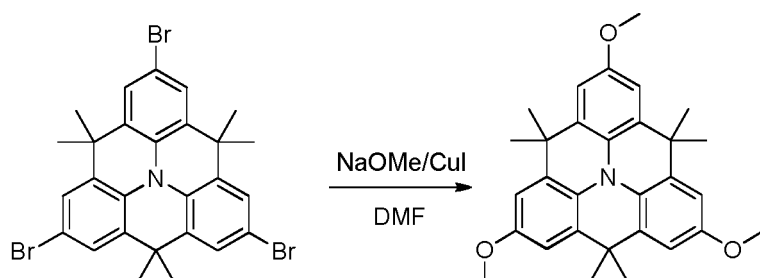
実施例 4:

2, 6, 10-トリメトキシ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン

この実施例は化合物(I)の官能化の可能性を実証する。

30

【化 17】



【0216】

40

火炎乾燥させた50 mlのシュレンクフラスコに、ナトリウムメタノラート(5.24 g、96.9ミリモル、17.9 ml; MeOH中5.4 M)、ヨウ化銅(I)(0.683 g、3.59ミリモル)及び2, 6, 10-トリブロモ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン(0.216 g、0.36ミリモル)を装入し、N-ジメチルホルムアミド(11 ml)中に懸濁し、30分間アルゴンで脱気した。この混合物をアルゴン雰囲気下にて100℃で一晩攪拌した。反応を、NH₄Cl水溶液の添加によって停止し、反応混合物をCH₂Cl₂(3x)で抽出した。合わせた有機画分を、MgSO₄で乾燥し、濾過し、溶媒を蒸発させた。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(シリカ、n-ヘキサン/酢酸エチル8:1)によって精製すると、2, 6, 10-

50

トリメトキシ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ-[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジンが、白色の結晶固体 (0.147 g、88%) として得られた。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz, δ): 1.52 (s, 18H), 3.79 (broad s, 9H), 6.85 (s, 6H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 63 MHz, δ): 27.1, 30.1, 55.8, 92.5, 103.2, 107.8, (7のうち6). FD-MS (8kV): $m/z = 455.7$ (100%, M^+).

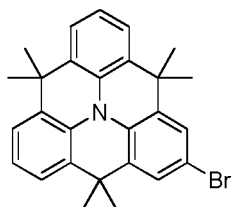
【0217】

実施例 5:

2-ブロモ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ-[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン

10

【化18】



【0218】

4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ-[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン (5 g、13.68ミリモル) の CHCl_3 溶液 (133 ml) に、 0°C で N-ブロモスクシンイミド (2.44 g、13.68ミリモル) を 20 分間かけて添加した。室温まで加温しながら、得られた溶液を、光の不存在下で一晩攪拌した。反応を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の飽和水溶液でクエンチした。得られた混合物を CH_2Cl_2 (3×) で抽出し、合わせた有機画分を MgSO_4 で乾燥させた。溶媒の濾過及び蒸発後、残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカ、n-ヘキサン/ CH_2Cl_2 4:1) にかけた。エタノールからの最終的な再結晶化によって 2-ブロモ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ-[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジンが白色の粉末 (5.6 g、92%) として得られた。

20

30

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz, δ): 1.63 (s, 12H), 1.66 (s, 6H), 7.18 (t, $J_1 = J_2 = 7.5$ Hz, 2H), 7.43 (m, 4H), 7.51 (s, 2H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 63 MHz, δ): 32.0, 131.5, 129.9, 129.3, 126.5, 126.1, 123.7, 123.3, 123.1, 115.5, 35.6, 35.4, 33.2, 32.8. FD-MS (8kV): $m/z = 442.8$ (100%, M^+). $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{BrN}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) の ESI-HR MS 計算値 444.1327, 実測値 444.1331.

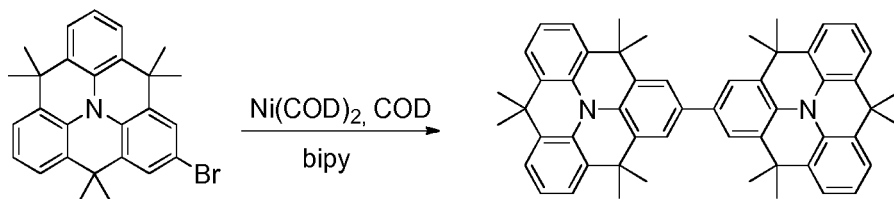
【0219】

実施例 6:

トリアンギュレン二量体

【化19】

40



【0220】

ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) (0.193 g、0.70ミリモル)、1, 5-シクロオクタジエン (0.08 g、0.09 ml、0.70ミリモル) 及び 2, 2'-ビピリジン (0.109 g、0.70ミリモル) を、火炎乾燥した 100 ml

50

Lのシュレンクフラスコに添加し、9.4 mLの無水N,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、光の不存在下にて65℃で30分間撹拌した。2-ブロモ-4,4,8,8,12,12-ヘキサメチル-8,12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1,9]キノリジノ[3,4,5,6,7-defg]アクリジン(0.25 g、0.56ミリモル)の無水トルエン溶液18.8 mLを、65℃でダブルチップニードルを介してゆっくりと添加し、得られた混合物を85℃で2日間撹拌した。反応を10%の塩酸水溶液の添加によりクエンチし、CH₂Cl₂で3回抽出し、有機相をMgSO₄で乾燥させた。溶媒を減圧除去した後、残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカ、n-ヘキサン/CH₂Cl₂ 3:1)にかけると、トリアンギュレン二量体が白色の結晶性固体(0.165 g、80%)として得られた。

10

¹H NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz, δ): 1.55 (s, 12H), 1.63 (s, 24H), 7.06 (t, *J*₁ = *J*₂ = 5 Hz, 4H), 7.34 (pseudo t, *J*₁ = *J*₂ = 5 Hz, 8H), 7.55 (s, 4H). ¹³C NMR (CDCl₃, 63 MHz, δ): 33.4, 36.0, 98.5, 115.5, 116.2, 122.1, 123.4, 123.9, 130.7 (9 out of 11). FD-MS (8kV): *m/z* = 728.1 (100%, M⁺), 364.5 (10%, M²⁺).

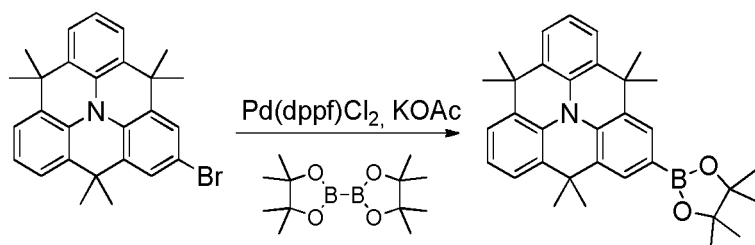
【0221】

実施例7:

4,4,8,8,12,12-ヘキサメチル-2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-8,12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1,9]キノリジノ[3,4,5,6,7-defg]アクリジン

20

【化20】



【0222】

30

火炎乾燥した250 mLのシュレンクフラスコに、2-ブロモ-4,4,8,8,12,12-ヘキサメチル-8,12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1,9]キノリジノ[3,4,5,6,7-defg]アクリジン(5.12 g、11.52ミリモル)、ビスピナコラトジボロン(3.66 g、14.40ミリモル)及び酢酸カリウム(4.07 g、41.47ミリモル)を装入した。混合物を無水N,N-ジメチルホルムアミド(96 mL)に懸濁し、1.5時間アルゴンで脱気した。その後、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-フェロセン]ジクロロパラジウム(II)ジクロロメタンを添加し、得られた混合物を85℃で15時間にわたりアルゴン雰囲気下で撹拌した。反応を、水の添加によって停止し、得られる混合物をCH₂Cl₂(3x)で抽出した。合わせた有機画分を、MgSO₄で乾燥し、濾過し、溶媒を蒸発させた。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(シリカ、n-ヘキサン/CH₂Cl₂ 2:3)によって精製すると、4,4,8,8,12,12-ヘキサメチル-2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-8,12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1,9]キノリジノ[3,4,5,6,7-defg]アクリジンが、無色の結晶性固体(4.88 g、86%)として得られた。

40

^1H NMR (CDCl_3 , 250 MHz, δ): 1.41 (s, 12H), 1.68 (s, 18H), 7.19 (t, $J_1 = J_2 = 8.75$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.82 (s, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 63 MHz, δ): 25.1, 33.2, 33.6, 35.8, 84.0, 123.6, 123.9, 124.1, 129.1, 130.3, 130.4, 130.8, 132.0, 134.9. $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{BNO}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) の ESI-HR MS 計算値 492.3074, 実測値 492.3004.

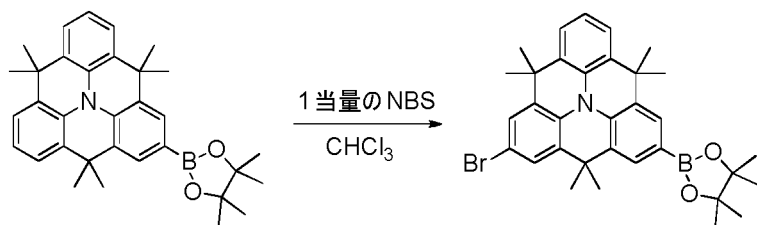
【0223】

実施例 8：

2-ブロモ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-6-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン

10

【化21】



【0224】

20

4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-2-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン (2.10 g、4.27 ミリモル) の CHCl_3 溶液 (77 ml) に、0℃でN-ブロモスクシンイミド (0.761 g、4.27 ミリモル) を20分間かけて添加した。室温まで加温しながら、得られた溶液を、光の不存在で一晩攪拌した。反応を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の飽和水溶液でクエンチした。得られた混合物を CH_2Cl_2 (3×) で抽出し、合わせた有機画分を MgSO_4 で乾燥させた。溶媒の濾過及び蒸発後、残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカ、n-ヘキサン/ CH_2Cl_2 2:3) にかけた。エタノールからの最終的な再結晶化によって2-ブロモ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-6-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジンが白色粉末 (1.87 g、77%) として得られた。

30

^1H NMR (CDCl_3 , 250 MHz, δ): 1.40 (s, 12H), 1.65 (s, 12H), 1.67 (s, 6H), 7.20 (t, $J_1 = J_2 = 8.75$ Hz, 2H), 7.44 (dd, $J_1 = 8.75$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 2H), 7.52 (s, 2H), 7.81 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, δ): 25.1, 32.8, 33.2, 33.3, 84.0, 123.9, 124.0, 124.2, 126.5, 126.7, 130.2, 130.6 (予想される17のうち12). $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{BBrNO}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) の ESI-HR MS 計算値 570.2179, 実測値 570.2190.

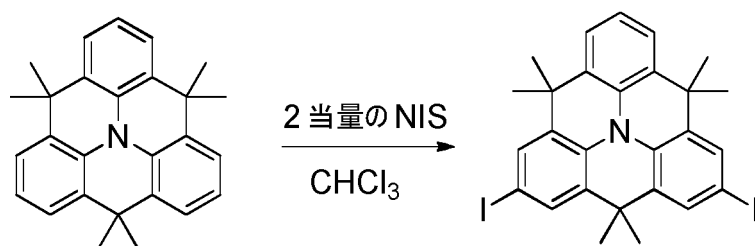
40

【0225】

実施例 9：

2, 6-ジヨード-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン

【化 2 2】



【0 2 2 6】

10

4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン (DTPA) (1.52 g、4.17ミリモル) の CHCl_3 溶液 (40 ml) に、0℃でN-ヨードスクシンイミド (2.38 g、10.58ミリモル) を、20分間かけて添加した (反応の完了のために過剰のNISが必要であった)。ゆっくりと室温まで温めた後、得られた溶液を、96時間にわたり光の非存在下にて50℃で攪拌した。反応を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の飽和水溶液でクエンチした。得られた混合物を CH_2Cl_2 (3×) で抽出し、合わせた有機画分を MgSO_4 で乾燥させた。溶媒の濾過及び蒸発後、残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカ、n-ヘキサン/ CH_2Cl_2 4:1) にかけた。エタノールからの最終的な再結晶化によって2, 6-ジヨード-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジンが白色の粉末 (2.3 g、89%) として得られた。

20

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz, δ): 1.55 (s, 6H), 1.58 (s, 12H), 7.15 (t, $J_1 = J_2 = 8.75$ Hz, 1H), 7.39 (d, $J = 8.75$ Hz, 2H), 7.63 (dd, $J_1 = 5$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz, 4H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 63 MHz, δ): 132.2, 131.6, 131.5, 131.2, 131.0, 129.4, 126.5, 126.1, 123.7, 123.5, 115.8, 35.6, 33.0, 32.5, 29.7. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{I}_2\text{N}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) の ESI-HR MS 計算値 618.0155, 実測値 618.0161.

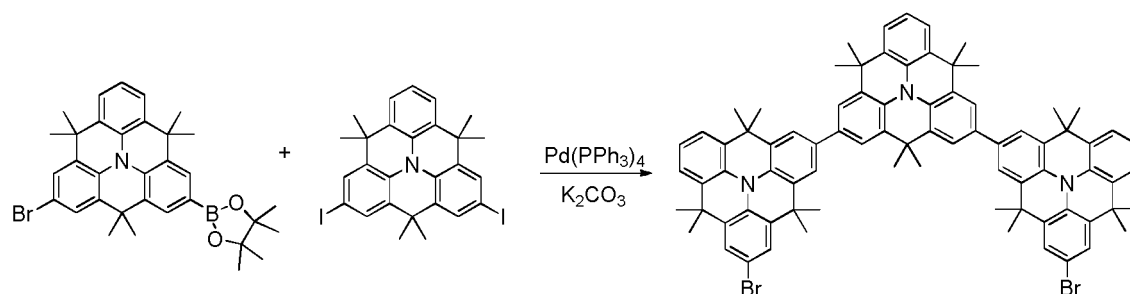
【0 2 2 7】

30

実施例 10:

ヘテロトリアンギュレントリマー

【化 2 3】



40

【0 2 2 8】

250 mL のシュレンク管に、2-ブロモ-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-6-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン (0.750 g、1.21ミリモル) 及び2, 6-ジヨード-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン (1.42 g、2.49ミリモル) を装入した後、3回排気してアルゴンでバックフィリングした。55 ml のトルエン、27.5 ml の水性 2M Na_2CO_3 溶液及び3滴のアリコート 336 を添加した後、得

50

られた混合物をアルゴンで1時間脱気した。この混合物に $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.112 g、4 モル%) を添加し、これを 65 °C のアルゴン雰囲気下で3日間攪拌した。水相をトルエンで3回洗浄し、合わせた有機相を MgSO_4 で乾燥させ、溶媒を真空下で蒸発させると粗混合物が得られ、これをカラムクロマトグラフィー(シリカ、 n -ヘキサン/ CH_2Cl_2 3:1) にかけて。ヘテロトリアンギュレントリマーが淡色の黄色固体(0.836 g、55%) として得られた。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz, δ): 1.54 (s, 12H), 1.65 (m, 36H), 1.73 (s, 6H), 7.09 (t, $J_1 = J_2 = 7.5$ Hz, 3H), 7.37 (m, 10H), 7.57 (m, 8H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ): 136.2, 132.6, 132.5, 131.1, 131.0, 130.3, 129.8, 126.6, 124.3, 123.9, 123.7, 122.5, 122.1, 115.9, 50.8, 36.2, 36.0, 33.6, 33.1, 33.0. FD-MS (8kV): $m/z = 1250.4$ (100%, M^+), 624.8 (85%, M^{2+}). MALDI-TOF MS (ジスラノール): $m/z = 1248.65$ (100%) [$\text{M}+\text{H}$] $^+$
 $\text{C}_{81}\text{H}_{75}\text{Br}_2\text{N}_3$ ([$\text{M}+\text{H}$] $^+$) の ESI-HR MS 計算値 1248.4406, 実測値 1248.4392.

10

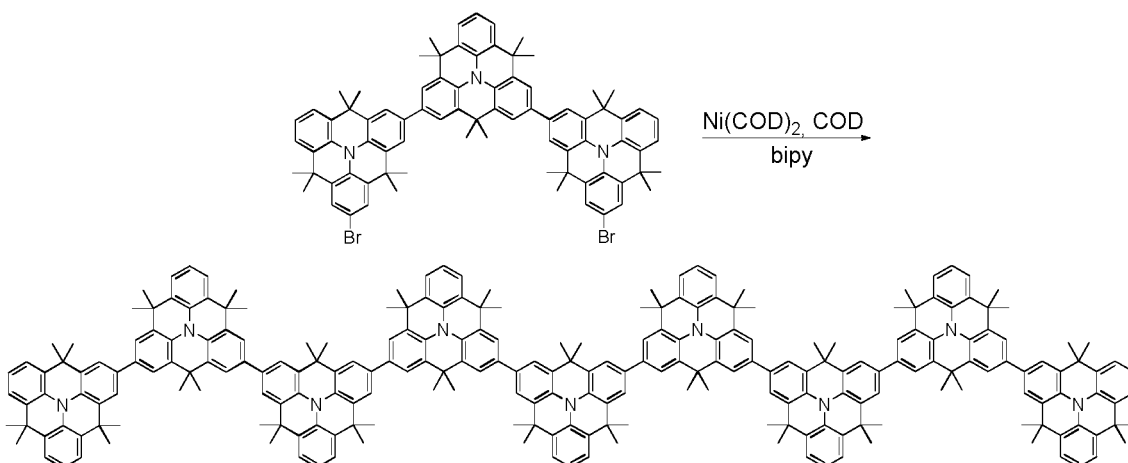
【0229】

実施例 11:

ヘテロトリアンギュレン九量体

【化24】

20



30

【0230】

ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) (0.381 g、1.39 ミリモル)、1, 5-シクロオクタジエン (0.150 g、0.17 mL、1.39 ミリモル) 及び 2, 2'-ビピリジン (0.216 g、1.39 ミリモル) を、火炎乾燥した 250 mL のシュレンクフラスコに添加し、30 mL の無水 N,N -ジメチルホルムアミドに溶解し、光の不存在下にて 65 °C で 30 分間攪拌した。ジプロモトリアンギュレン三量体 (0.825 g、0.66 ミリモル) の無水トルエン溶液 141 mL を、65 °C でダブルチップニードルを介してゆっくりと添加し、得られた混合物を 85 °C で 2 日間攪拌した。反応を 10% の塩酸水溶液を添加することによりクエンチし、 CH_2Cl_2 で 3 回抽出し、有機相を MgSO_4 で乾燥させた。溶媒を減圧除去した後、残留物をシリカのプラグ(n -ヘキサン/塩化メチレン 1:1) を介して濾過した。最後に、ヘテロトリアンギュレン九量体が、分取サイズ排除クロマトグラフィー(BioBeads S-X1、トルエン)によって六量体大環状分子から除去されて、メタノールへの沈殿後に黄色の固体(0.108 g、15%) として得られた。

40

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz, δ): 1.67 (s, 108H), 1.75 (s, 54H), 7.10 (broad m, 11H), 7.37 (br m, 18H), 7.59 (br m, 36H). FD-MS (8kV): $m/z = 3273.7$ (100%, M^+), 1636.8 (50%, M^{2+}). MALDI-TOF MS (ジスラノール): $m/z = 3270.01$ (100%) [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

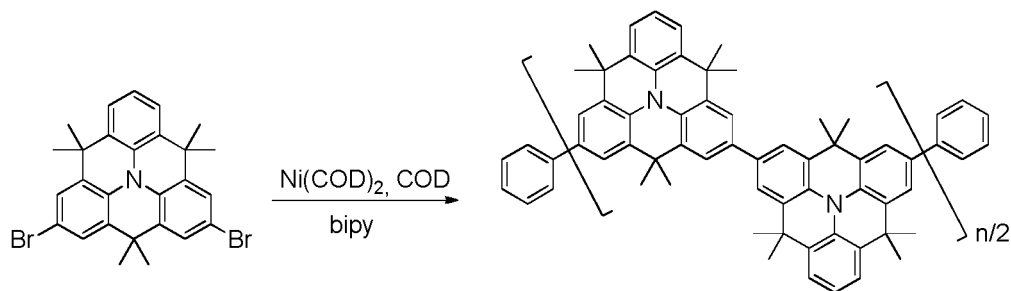
【0231】

50

実施例 12 :

ヘテロトリアンギュレンポリマー

【化 25】



10

【0232】

ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) (0.460 g、1.67ミリモル)、1, 5-シクロオクタジエン (0.181 g、0.21 mL、1.67ミリモル) 及び 2, 2'-ビピリジン (0.261 g、1.67ミリモル) を、火炎乾燥した 100 mL のシュレンクフラスコに添加し、7 mL の無水トルエンと N, N-ジメチルホルムアミド (2:1) に溶解し、光の非存在下にて 65℃ で 30 分間攪拌した。2, 6-ジブromo-4, 4, 8, 8, 12, 12-ヘキサメチル-8, 12-ジヒドロ-4H-ベンゾ[1, 9]キノリジノ[3, 4, 5, 6, 7-defg]アクリジン (0.350 g、0.67ミリモル) の無水トルエン溶液 23 mL を、65℃ でダブルチップニードルを介して迅速に添加し、得られた混合物を、光の不存在下にて 85℃ で 2 日間攪拌した。1 mL のブロモベンゼンの添加後、混合物を更に 2 時間攪拌した。その後、反応混合物を、160 mL の MeOH/HCl (30:1) 中に注入して 1 時間攪拌し、沈殿を濾過した。MeOH/HCl 中で沈殿を繰り返した後、ポリマーに、アセトン及びヘキサンを用いてソックスレー抽出を行った。最終的な沈殿によって白色の固体 (0.160 g、66%) が得られた。

20

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz, δ): 1.67 (br, 6H), 1.76 (br, 12H), 7.09 (br, 1H),

7.40 (br, 2H), 7.62 (br, 4H). SEC (THF, PS-標準):

$M_n = 10,500$ g/モル, $M_w = 17,800$ g/モル, PDI = 1.7, $DP_n \sim 29$.

30

【0233】

II) 色素増感型及びペロブスカイト型太陽電池の製造及びその特性

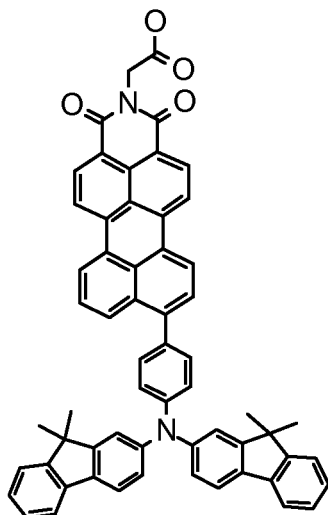
実施例 13 :

固体色素増感型太陽の製造 :

TiO_2 ブロッキング層を、スプレー熱分解 (B. Peng, G. Jungmann, C. Jager, D. Haarer, H. W. Schmidt, M. Thelakkat, Coord. Chem. Rev. 2004, 248, 1479 を参照のこと) を用いてフッ素ドーパ酸化錫 (FTO) 被覆ガラス基板上に製造した。次に、テルピネオールで希釈した TiO_2 ペースト (色素ゾル) を、スクリーン印刷により塗布すると、1.7 μm の膜厚が得られた。次に全ての膜を 450℃ で 45 分間焼結し、40 mM の TiCl_4 水溶液中で 60℃ で 30 分間処理し、その後、更なる焼結工程を行った。 TiO_2 層を用いて調製された試料を、5 mM の添加剤 2-(p-ブトキシフェニル) アセトヒドロキサム酸ナトリウム塩 (「ADD1」) のエタノール溶液で前処理した (この添加剤は WO2012/001628 A1 号の 52 頁に「実施例 6」として記載されている)。電極を、次いで、以下の CH_2Cl_2 の色素の 0.5 mM 色素溶液で染色した。

40

【化 26】



10

【0234】

正孔輸送材料スピロMeOTAD（比較例；Merck KGaA社、ダルムシュタットからSH T-2631lux（登録商標）として市販）及び実施例11の化合物（九量体）を、20mMのLi(CF₃SO₂)₂Nも含有するジクロロメタンの溶液（200mg/mL）からスピコートすることによって塗布した。デバイスの作製は、対向電極としての200nmの銀の蒸着によって完了した。sDSSCの活性領域は、これらのコンタクトの大きさ（0.13cm²）によって規定し、セルは、測定のために、同じ面積の開口によりマスクされた。

20

【0235】

実施例14：

(CH₃NH₃)PbI₃を吸収材料として含むTiO₂系ペロブスカイト型セルの製造：

TiO₂ブロッキング層を、スプレー熱分解を用いてフッ素ドーパ酸化錫（FTO）被覆ガラス基板上で調製した（B. Peng, G. Jungmann, C. Jager, D. Haarer, H. W. Schmidt, M. Thelakkat, Coord. Chem. Rev. 2004, 248, 1479を参照のこと）。次に、エタノールで希釈したTiO₂ペースト（色素ゾル）（1：3）を、スピコートすることによって塗布すると、500nmの膜厚が得られた。膜を次いで45分間で450℃まで加熱し、450℃で30分間焼結した。196mgのCH₃NH₃I、573mgのPbI₂及び1mlのγ-ブチロラクトンの溶液を60℃で1時間攪拌し、その後、2μlのシリンジによって濾過した。焼結した基板を100℃のホットプレート上に置き、短時間の冷却後、100μlのペロブスカイト溶液を、エッペンドルフピペットで基板全体に塗布し、2000rpmで45秒間の20秒後にスピノフした。被覆した基板を50℃のホットプレート上で更に5秒間維持した。被覆された基板を周囲温度まで冷却した後（10分）、125μlのスピロ-MeOTAD（80mM）、固体LiTFSI（12mM）及び73μmの4-tert-ブチルピリジンの溶液を、ジクロロメタンの溶液（200mg/mL）からスピコートすることによって塗布した。デバイスの作製は、対向電極としての200nmの銀の蒸着によって完了した。

30

40

【0236】

実施例15：

吸収材料として(CH₃NH₃)PbI₂Clを含むAl₂O₃系ペロブスカイト型セルの製造

TiO₂ブロッキング層を、スプレー熱分解を用いてフッ素ドーパ酸化錫（FTO）被覆ガラス基板上に製造した（B. Peng, G. Jungmann, C. Jager, D. Haarer, H. W. Schmidt, M. Thelakkat, Coord. Chem. Rev. 2004, 248, 1479を参照のこと）。次に、エタノールで希釈したAl₂O₃（1：1）をスピコートすることによって塗布すると、

50

350 nmの膜厚が得られた。膜を次いで45分間で500℃まで加熱し、500℃で30分間焼結した。270 mg/mlの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 及び158 mg/mlの PbCl_2 を含有するジメチルホルムアミドの溶液を、60℃で1時間攪拌し、その後、2 μl の注射器を介して濾過した。焼結した基板を100℃のホットプレート上に置き、短時間の冷却後、100 μl のペロブスカイト溶液を、エッペンドルフピペットで基板全体に塗布し、2000 rpmで45秒間の20秒後にスピノフした。被覆した基板を100℃のホットプレート上で更に45分間維持した。被覆された基板を周囲温度まで冷却した後(10分)、125 μl のスピロ-MeOTAD(80 mM)、固体LiTFSI(12 mM)及び73 μm の4-tertブチルピリジンの溶液を、ジクロロメタンの溶液(200 mg/ml)からスピノコートすることによって塗布した。デバイスの作製は、対向電極として200 nmの銀の蒸着によって完了した。

10

【0237】

塗装性

実施例16:

全てのセルの電流-電圧特性を、1000 W/m²、AM1.5 G条件(LOT OR IEL 450 W)の下でケースレー2400を用いて測定した。光電変換効率(IPCE)は、更なる白背景光照明を使用してアクトニリサーチ社製モノクロメータ(Mono-chromator)によって得られた。

【0238】

試料を、重水素ランプを有する石英モノクロメータからの単色光で照射した。入射光ビームのパワーは(2~5) × 10⁻⁸ Wであった。-300ボルトの負の電圧を試料基板に供給した。照明用の4.5 × 15 mm²のスリットを有する対向電極を、試料表面から8 mmの距離に置いた。対向電極をBK2-16型の電位計のインプットに接続し、光電流測定のために、オープン入力体制で作業する。強い光電流は、照明の下で回路内に流れていた。光電流Jは、入射光の光子エネルギーhνに強く依存している。J^{0.5} = f(hν)の依存性をプロットした。通常、入射光線量子エネルギーに対する光電流の依存性は、J^{0.5}としきい値近傍のhνとの間の線形関係によって十分に記載されている(E. Miyamoto, Y. Yamaguchi, M. Yokoyama, Electrophotography 1989, 28, 364及びM. Cordona, L. Ley, Top. Appl. Phys. 1978, 26,1を参照のこと)。この依存性の線形部分は、hν軸に対して外挿され、J_p値は遮断点での光子エネルギーとして決定された。表1は実施例13~15の異なるセル型に関する結果を示す。

20

30

【表1】

表1

セルの実施例番号	Isc [mA/cm ²]	Voc [mV]	FF [%]	ETA [%]
13 (sDSSC)	5.35	900	58	2.8
14 (TiO ₂ -系ペロブスカイト)	10.52	900	55	5.2
15 (Al ₂ O ₃ -系ペロブスカイト)	7.08	1100	50	3.9

40

【0239】

これは、本発明による新規な正孔伝導性材料が、それらの使用において汎用性があり且つ一般的に様々なセル型において良好な適用特性を示すことを実証する。

【0240】

実施例17:

熱安定性:

正孔輸送材料(HTM)として実施例11のトリアンギュレン九量体を含む実施例13のDSSC及び比較例としてHTMとしてスピロ-MeOTADを含むDSSCの寿命試験。DSSCを製造後に密封し、常に湿度を30%で維持した。初期値を25℃で測定した。その後、温度を60℃に上昇させ、312時間の寿命に達するまで一定に維持した。

50

トリアンギュレン九量体を含む本発明によるDSSCの結果を表2に示す。HTMとしてスピロ-MeOTADを含む比較のDSSCの結果を表3に示す。図1は、両方のセルのDSSCの寿命にわたる効率(η)の直接比較を示す。

【表2】

表2 (HTMとしてトリアンギュレン九量体を含むDSSC)

温度 [°C]	時間	Isc [mA/cm ²]	Voc [mV]	FF [%]	ETA [%]
25°C	0	5.35	900	58	2.8
60°C	48	4.53	920	59	2.5
60°C	120	5.76	900	50	2.6
60°C	216	5.78	900	49	2.5
60°C	312	5.45	900	50	2.5

(Voc: 開路電圧; Isc: 短絡電流; FF: 曲線因子; η : 効率)

【表3】

表3 (HTMとしてスピロ-MeOTADを含むDSSC)

温度 [°C]	時間	Isc [mA/cm ²]	Voc [mV]	FF [%]	ETA [%]
25°C	0	8.7	860	69	5.1
60°C	120	6.98	840	44	2.6
60°C	144	4.66	840	52	2.0
60°C	168	5.57	840	46	2.1
60°C	192	4.14	840	53	1.9
60°C	264	3.99	840	54	1.8
60°C	288	3.76	820	57	1.7
60°C	312	3.74	840	54	1.7

【0241】

以上のように、スピロ-MeOTADを含むDSSCは、熱処理の間にかかなりの量の効率を失うが、実施例11のトリアンギュレン九量体を含むDSSCは、最初の測定と同じ領域にある。

【0242】

実施例18:

ペロブスカイトAl₂O₃セルのUV安定性

表4は、ペロブスカイト吸収体と正孔輸送材料(HTM)として実施例11のトリアンギュレン九量体を含む実施例15のセルのUV安定性を示す。以下の値を取った:

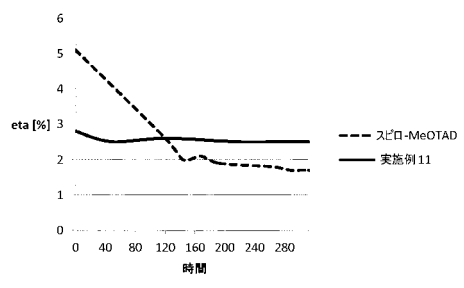
- 1) UV前
- 2) UV20分後
- 3) 一晚回収した後、更に20分のUV
- 4) 一晚回収した後、更に90分のUV。

【表 4】

表4

	ETA [%]
UV (1) 前	3.8
UV 1 (2) 後	3.9
UV 2 (3) 後	3.8
UV 3 (4) 後	3.7

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/050556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L51/00 H01G9/20
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L H01G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/295275 A1 (PARHAM AMIR [DE] ET AL) 3 December 2009 (2009-12-03) cited in the application the whole document	1-28
X	----- ZHEN FANG ET AL: "Bridged-triarylamine starburst oligomers as hole transporting materials for electroluminescent devices", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 22, no. 30, 1 January 2012 (2012-01-01), page 15397, XP055102810, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c2jm32840b cited in the application the whole document ----- -/--	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 2014

Date of mailing of the international search report

04/03/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolfbauer, Georg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/050556

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	KERSTIN SCHMOLTNER ET AL: "A heterotriangulene polymer for air-stable organic field-effect transistors", POLYMER CHEMISTRY, vol. 4, no. 20, 10 April 2013 (2013-04-10), page 5337, XP055102949, ISSN: 1759-9954, DOI: 10.1039/c3py00089c the whole document	1-28
X,P	----- FLORIAN SCHLÜTTER ET AL: "[pi]-Conjugated Heterotriangulene Macrocycles by Solution and Surface-supported Synthesis toward Honeycomb Networks", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 135, no. 11, 25 February 2013 (2013-02-25), pages 4550-4557, XP055102813, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja400857g compound 5	1,2,5,6
A	----- HAQUE S A ET AL: "INTERFACE ENGINEERING FOR SOLID-STATE DYE-SENSITIZED NANOCRYSTALLINE SOLAR CELLS: THE USE OF ION-SOLVATING HOLE-TRANSPORTING POLYMERS", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 14, no. 5, 1 May 2004 (2004-05-01), pages 435-440, XP001195404, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/ADFM.200400043 the whole document	16-20, 26,27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/050556

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2009295275	A1	03-12-2009	DE 102005043163 A1	15-03-2007
		EP 1924670 A2		28-05-2008
		EP 2248869 A2		10-11-2010
		JP 2009512628 A		26-03-2009
		US 2009295275 A1		03-12-2009
		WO 2007031165 A2		22-03-2007

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)

C 0 8 G 61/12
H 0 1 G 9/20 1 0 3
H 0 1 G 9/20 3 0 7
H 0 1 G 9/20 1 1 3 A
H 0 1 G 9/20 3 0 1

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

(71)出願人 390040420

マックスプランクゲゼルシャフト・ツァ・フェルデルング・デア・ヴィッセンシャフテン・エー・ファオ

Max-Planck-Gesellschaft zur Foerderung der Wissenschaften e. V.

ドイツ80539ミュンヘン、ホーフガルテンシュトラッセ8番

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 ヘンリケ ヴォネベアガー

ドイツ連邦共和国 マンハイム リヒャートーヴァーグナーシュトラッセ 15

(72)発明者 イングマー ブルーダー

ドイツ連邦共和国 ムターシュタット ノイシュタッター シュトラッセ 30

(72)発明者 ローベアト ゼント

ドイツ連邦共和国 カールスルーエ ルイーゼンシュトラッセ 25

(72)発明者 フローリアン シュリュッター

ドイツ連邦共和国 マインツ リカルダーフーフシュトラッセ 23

(72)発明者 クラウス ミュレン

ドイツ連邦共和国 ケルン ガイスベルクシュトラッセ 139

(72)発明者 ミラン キヴァラ

ドイツ連邦共和国 エアランゲン ドラウスニックシュトラッセ 1

Fターム(参考) 4C072 MM02 UU10

4J032 BA12 BA15 BB01 BC03 BC12 CG01

5F151 AA11