

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5582384号
(P5582384)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int.Cl. F I
CO9B 57/10 (2006.01) CO9B 57/10
HO1L 51/46 (2006.01) HO1L 31/04 154Z
HO1M 14/00 (2006.01) HO1M 14/00 P

請求項の数 10 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2010-19197 (P2010-19197)	(73) 特許権者	591282205 島根県
(22) 出願日	平成22年1月29日 (2010.1.29)		島根県松江市殿町1番地
(65) 公開番号	特開2011-157449 (P2011-157449A)	(73) 特許権者	598041795
(43) 公開日	平成23年8月18日 (2011.8.18)		神戸天然物化学株式会社
審査請求日	平成25年1月10日 (2013.1.10)		兵庫県神戸市西区高塚台3丁目2番地の3 4
		(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
		(72) 発明者	野田 修司 島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技 術センター内
		(72) 発明者	今若 直人 島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技 術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属錯体及びその配位子として有用な化合物並びにそれを含んだ酸化半導体電極及び色素増感太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

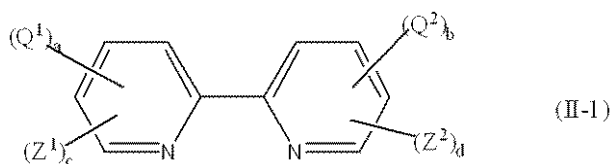
下記式(I)で表される二価の遷移金属錯体であって、



式(I)中、Mは二価の鉄イオン、ルテニウムイオンまたはオスミウムイオンであり、
 Aはそれぞれ独立に、イソチオシアナト基(-NCS)、イソシアナト基(-NCO)
 またはイソセレノシアナト基(-NCSe)であり、

式(I)中、L¹が下記式(II-1)で表され、

【化1】



式(II-1)中、

Q¹はそれぞれ独立に、-CO₂H、-PO₃H₂、-SO₃H、-OPO₃H₂またはそれらの塩を表し、

Q^2 はそれぞれ独立に、 $-CO_2H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO_3H_2$ またはそれらの塩を表し、

a及びbはそれぞれ独立に0～4の整数を表し、但し、aとbは同時に0になることはなく、 $a+b$ が2以上のとき Q^1 及び Q^2 のうち少なくとも一つを除き、 Q^1 及び Q^2 がエステル化またはアミド化されていてもよく、

Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表し、

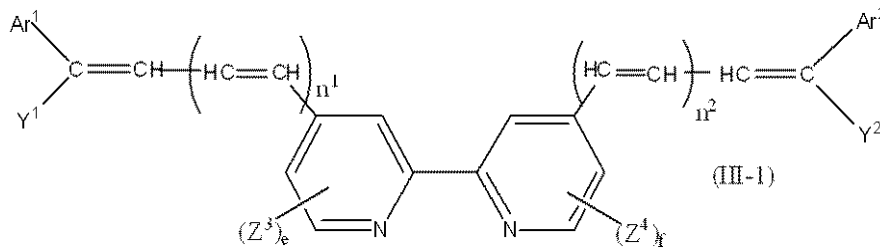
c及びdはそれぞれ独立に0～4の整数を表し、

$a+c$ 、 $b+d$ はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、

Z^1 及び Z^2 は、 Z^1 が複数ある場合の Z^1 同士、 Z^2 が複数ある場合の Z^2 同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよく、

式(I)中、 L^2 が下記式(III-1)～(III-2)のいずれかで表され、

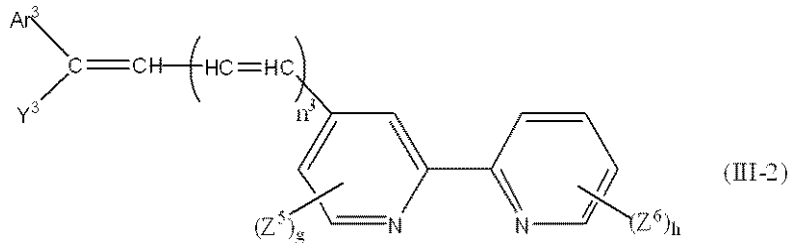
【化2】



10

20

【化3】

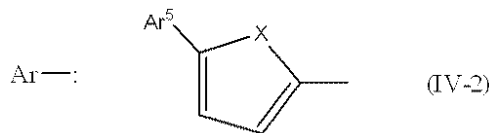


式(III-1)中、

n^1 及び n^2 はそれぞれ独立に0～3の整数を表し、

Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に下記式(IV-2)で定義されるArを表し、

【化4】



式(IV-2)中、

XはO、S、NH、 NR^1 を表し、

R^1 はフルオロ基で置換されていてもよい炭素数1～16のアルキルまたはアルコキシアルキル基を表し、

Ar^5 はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル、ナフチル、アントリルまたはフェナントリル基であり、該置換基はフルオロ基で置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル、アルコキシまたはアルコキシアルキル基を表し、

Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に水素原子または前記Arを表し、

Y^1 又は Y^2 が前記Arの場合、それぞれ Ar^1 又は Ar^2 と同一でも異なっていてもよく、

Z^3 及び Z^4 はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表し、

e及びfはそれぞれ独立に0～3の整数を表し、

Z^3 及び Z^4 は、 Z^3 が複数ある場合の Z^3 同士、 Z^4 が複数ある場合の Z^4 同士も含め、お

30

40

50

互いに結合して環を形成してもよく、

式 (I I I - 2) 中、

n^3 は 0 ~ 3 の整数を表し、

$A r^3$ は前記式 (I V - 2) で定義される $A r$ を表し、

Y^3 は水素原子または前記 $A r$ を表し、

Y^3 が前記 $A r$ の場合、それは $A r^3$ と同一でも異なっていてもよく、

Z^5 及び Z^6 はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表し、

g は 0 ~ 3 の整数を表し、

h は 0 ~ 4 の整数を表し、

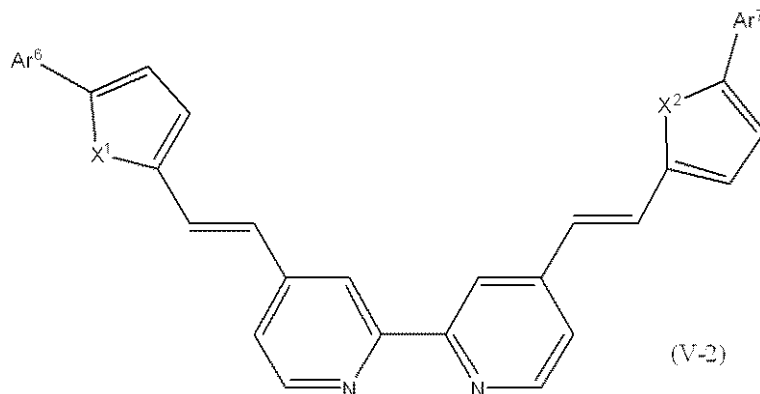
Z^5 及び Z^6 は、 Z^5 が複数ある場合の Z^5 同士、 Z^6 が複数ある場合の Z^6 同士も含め、互いに結合して環を形成してもよい、

ことを特徴とする遷移金属錯体。

【請求項 2】

前記 L^2 が、下記式 (V - 2) で表され、

【化 5】



式中、 X^1 は O、S、NH、または $N R^2$ を表し、

R^2 はフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル基またはアルコキシアルキル基を表し、

$A r^6$ はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル、ナフチル、アントリルまたはフェナントリル基であり、該置換基はフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル、アルコキシまたはアルコキシアルキル基を表し、

X^2 は O、S、NH、または $N R^3$ を表し、

R^3 はフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキルまたはアルコキシアルキル基を表し、

$A r^7$ はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル、ナフチル、アントリルまたはフェナントリル基であり、該置換基はフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル、アルコキシまたはアルコキシアルキル基を表す、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の遷移金属錯体。

【請求項 3】

前記配位子 A がいずれもイソチオシアナト基であり、前記 M が二価のルテニウムイオンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の遷移金属錯体。

【請求項 4】

X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に O または S を表すことを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の遷移金属錯体。

【請求項 5】

前記式 (I) 中、 L^1 が下記式 (I I - 2) :

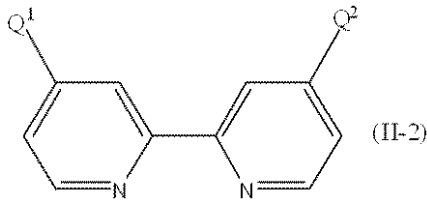
10

20

30

40

【化6】



で表され、

Q^1 、 Q^2 は、請求項1に定義されるものである、

ことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の遷移金属錯体。

10

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の遷移金属錯体の構造を有する光増感色素。

【請求項7】

請求項6の光増感色素を酸化物半導体上に吸着させたことを特徴とする酸化物半導体電極。

【請求項8】

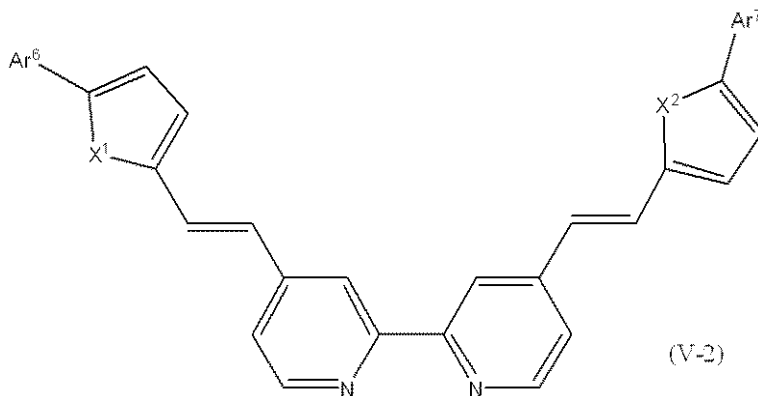
請求項7の酸化物半導体電極からなるアノード、電荷移動物質または有機ホール移動物質、及びカソードから構成されることを特徴とする色素増感太陽電池。

【請求項9】

下記式(V-2)で表され、式(V-2)中、 X^1 、 X^2 、 Ar^6 及び Ar^7 は請求項2に定義されるものであることを特徴とする化合物。

20

【化7】



30

【請求項10】

請求項9に記載の化合物を光増感色素である金属錯体触媒用の配位子として用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温耐久性に優れた新規光増感色素として有用な遷移金属錯体及びその配位子として有用な新規化合物、並びにこれを含む酸化物半導体電極、色素増感太陽電池に関する。

40

【背景技術】

【0002】

化石燃料の枯渇及びその燃焼による地球温暖化に伴い、これに替わる新エネルギーの開発が急務になってきている。太陽エネルギーは次世代の持続的発展を支えるに十分なポテンシャルを有するクリーンで環境に優しいエネルギー源である。太陽エネルギーを電気に変換する方法としてはシリコン系の半導体太陽電池が開発されてきている。しかし、ここで使用されるシリコンは非常に高純度である必要があり、この精製工程に費やされる多大なエネルギーと複雑な工程のため高い製造コストが要求される。

50

【 0 0 0 3 】

色素増感太陽電池（DSC）は、比較的高い変換効率を有し、従来型の太陽電池と比べ低コストであるため、学問的また営業的に広く注目された。特に、1991年にグレッツェルらが報告したこの色素増感太陽電池は、光電変換効率が10～11%に達してきている。これはナノチタニア粒子表面に色素を吸着することにより、可視光領域の光を吸収することを可能にするものであり、色素の役割は光捕集作用を有することから特に重要である。そして、これまでに多くの研究機関で開発が進められ、多くの色素が報告されているが(特許文献1～9及び非特許文献1～7)、耐久性のあると報告されているものは、ごく一部にすぎない。たとえば、Z907(非特許文献1)、K19(非特許文献2)、K60(非特許文献3)、K77(非特許文献4)、C101(非特許文献5)などを挙げることができ、これらはすべてグレッツェルらの研究グループで開発されたものである。さらに、本発明者らもこれらと同等以上の変換効率及び耐久性を有するものとして色素J2(特許文献1)を報告している。

10

【 0 0 0 4 】

そして、近年ではDSC技術はその研究開発という段階から、実用化、産業化という段階へと確実に移行してきており、DSCと既存のシリコン太陽電池との競合の図式は顕著化している。このような状況下でDSCに高い競争力を持たせるためには、さらなる低コスト化が重要であり、このためには変換効率、耐久性をシリコン太陽電池にさらに近づけていくことが必須である。

【 0 0 0 5 】

この点、DSCの高効率化のために、色素の吸収係数の向上及び吸収波長の拡張が必要であることは多くの研究者の一致した見解ではあるものの、高耐久性についてはセル構造の複雑さゆえに色素との関連では一定の指針がないのが現状である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 6 】

【特許文献1】国際公開第07/091525号パンフレット

【特許文献2】特開2003-272721号公報

【特許文献3】特開2003-212851号公報

【特許文献4】特開2005-47857号公報

【特許文献5】特開2005-120042号公報

【特許文献6】欧州特許出願公開1622178号

【特許文献7】国際公開第06/010290号パンフレット

【特許文献8】特開2001-291534号公報

【特許文献9】国際公開第09/020098号パンフレット

【非特許文献】

【 0 0 0 7 】

【非特許文献1】nature materials, vol.2, JUNE 2003, 402-407

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett. 86, 123508 (2005)

【非特許文献3】Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 154-160

【非特許文献4】Adv. Mater. 2007, 19, 1133-1137

【非特許文献5】J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 10720-10728

【非特許文献6】J. Phys. Chem. B2003, 107, 14336-14437

【非特許文献7】J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 808-809

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明の目的は、良好な光電変換効率を有することはもちろんのこと、特に耐久性(特に高温耐久性)を向上させた光増感色素として有用な新規遷移金属錯体及びその配位子として有用な新規化合物、並びにこれを酸化物半導体上に吸着させた酸化物半導体

30

40

50

電極及び該酸化物半導体電極を用いた色素増感太陽電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

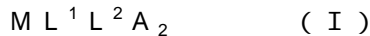
本発明においては、(i)二酸化チタン等の酸化物半導体粒子表面への吸着サイトとして、ジカルボキシピリジル(dcbpy)配位子等のピリジル酸配位子、(ii)長波長の吸収励起・電荷移動を可能とするイソチオシアナトイオン、イソシアナト基およびイソセレノシアナト基から選ばれる配位子、さらに(iii)ルテニウム錯体等の遷移金属錯体の吸光度を向上させ、かつ吸収の深色効果を向上させる特定複素五員環を直接ないし共役的に結合させたピリジル(bpy)配位子からなる二価の遷移金属錯体において、前記特定複素五員環上にアール又はヘテロアール基を置換基として導入していること

10

【0010】

すなわち、本発明の第一の態様は、

下記式(I)で表される二価の遷移金属錯体であって、

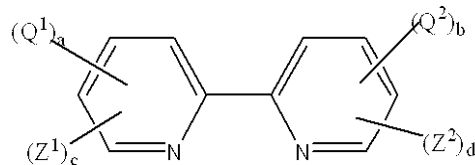


式(I)中、Mは二価の鉄イオン、ルテニウムイオンまたはオスミウムイオンであり、Aはそれぞれ独立に、イソチオシアナト基(-NCS)、イソシアナト基(-NCO)またはイソセレノシアナト基(-NCS_e)であり、

式(I)中、L¹が下記式(II-1)で表され、

【0011】

【化1】



20

【0012】

式(II-1)中、

Q¹はそれぞれ独立に、-CO₂H、-PO₃H₂、-SO₃H、-OPO₃H₂またはそれらの塩を表し、

30

Q²はそれぞれ独立に、-CO₂H、-PO₃H₂、-SO₃H、-OPO₃H₂またはそれらの塩を表し、

a及びbはそれぞれ独立に0~4の整数を表し、但し、aとbは同時に0になることはなく、a+bが2以上のときQ¹及びQ²のうちの少なくとも一つを除き、Q¹及びQ²がエステル化またはアミド化されていてもよく、

Z¹及びZ²はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数1~16のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表し、

c及びdはそれぞれ独立に0~4の整数を表し、

a+c、b+dはそれぞれ独立に0~4の整数を表し、

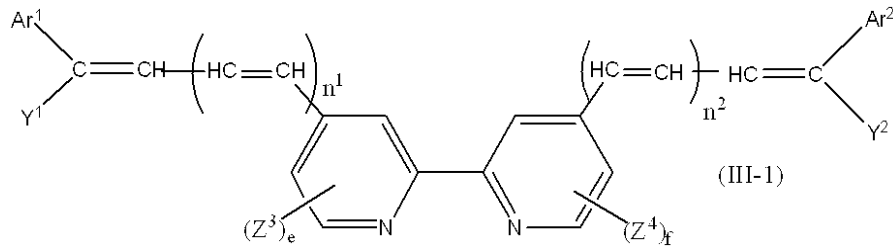
Z¹及びZ²は、Z¹が複数ある場合のZ¹同士、Z²が複数ある場合のZ²同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよく、

40

式(I)中、L²が下記式(III-1)~(III-3)のいずれかで表され、

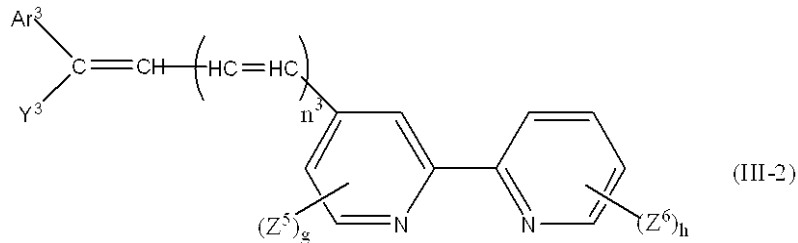
【0013】

【化2】



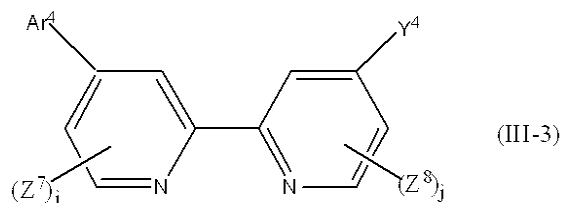
【0014】

【化3】



【0015】

【化4】



【0016】

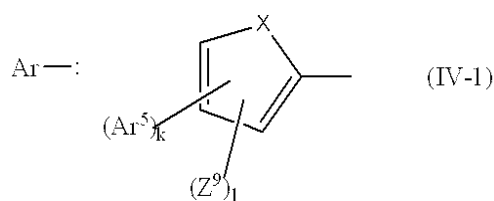
式(III-1)中、

n^1 及び n^2 はそれぞれ独立に0～3の整数を表し、

Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立に下記式(IV-1)で定義されるArを表し、

【0017】

【化5】



【0018】

式(IV-1)中、

XはO、S、NH、NR¹を表し、

R¹はフルオロ基で置換されていてもよい炭素数1～16のアルキルまたはアルコキシアルキル基を表し、

Ar⁵はそれぞれ独立にアリール又はヘテロアリール基を表し、

Z⁹はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル、アルコキシまたはアルコキシアルキル基を表し、

kは1～3の整数を表し、

lは0～2の整数を表し、k+1は1～3の整数であり、

XがNR¹である場合のそれぞれのZ⁹及びR¹、またはXがO、SまたはNHである場合のZ⁹は、Z⁹が複数ある場合のZ⁹同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよく、

10

20

30

40

50

Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に水素原子または前記Arを表し、
 Y^1 又は Y^2 が前記Arの場合、それぞれ Ar^1 又は Ar^2 と同一でも異なってもよく、

Z^3 及び Z^4 はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表し、

e及びfはそれぞれ独立に0～3の整数を表し、

Z^3 及び Z^4 は、 Z^3 が複数ある場合の Z^3 同士、 Z^4 が複数ある場合の Z^4 同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよく、

式(III-2)中、

n^3 は0～3の整数を表し、

Ar^3 は前記式(IV-1)で定義されるArを表し、

Y^3 は水素原子または前記Arを表し、

Y^3 が前記Arの場合、それは Ar^3 と同一でも異なってもよく、

Z^5 及び Z^6 はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表し、

gは0～3の整数を表し、

hは0～4の整数を表し、

Z^5 及び Z^6 は、 Z^5 が複数ある場合の Z^5 同士、 Z^6 が複数ある場合の Z^6 同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよく、

式(III-3)中、

Ar^4 は前記式(IV-1)で定義されるArを表し、

Y^4 は水素原子または前記Arを表し、

Y^4 が前記Arの場合、それは Ar^4 と同一でも異なってもよく、

Z^7 及び Z^8 はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表し、

i及びjはそれぞれ独立に0～3の整数を表し、

Z^7 及び Z^8 は、 Z^7 が複数ある場合の Z^7 同士、 Z^8 が複数ある場合の Z^8 同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよいことを特徴とする遷移金属錯体である。

【0019】

本発明の第二の態様は、前記第一の態様の遷移金属錯体の構造を有する光増感色素を酸化半導体上に吸着させたことを特徴とする酸化半導体電極である。

【0020】

本発明の第三の態様は、前記第二の態様の酸化半導体電極からなるアノード、電荷移動物質または有機ホール移動物質、及びカソードから構成されることを特徴とする色素増感太陽電池である。

【0021】

本発明の第四の態様は、下記式(V-1)で表され、光増感金属錯体色素の配位子として有用な新規化合物である。

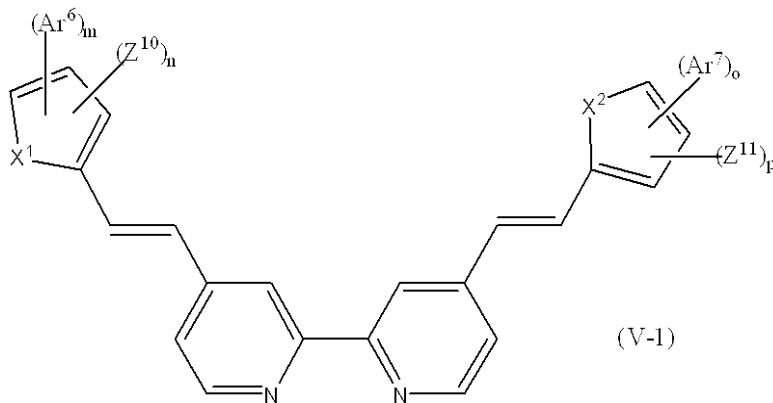
【0022】

10

20

30

【化 6】



10

【 0 0 2 3 】

式 (V - 1) 中、

X^1 は O、S、NH、または NR^2 を表し、

R^2 はフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキルまたはアルコキシアルキル基を表し、

X^2 は O、S、NH、または NR^3 を表し、

R^3 はフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル又はアルコキシアルキル基を表し、

20

Ar^6 はそれぞれ独立にアリール又はヘテロアリール基を表し、

m は 1 ~ 3 の整数を表し、

Z^{10} はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表し、

n は 0 ~ 2 の整数を表し、

$m + n$ は 1 ~ 3 の整数であり、

X^1 が NR^2 である場合のそれぞれの Z^{10} 及び R^2 、 X が O、S 又は NH である場合の Z^{10} は、 Z^{10} が複数ある場合の Z^{10} 同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよく、

Ar^7 はそれぞれ独立にアリール又はヘテロアリール基を表し、

o は 1 ~ 3 の整数を表し、

30

Z^{11} はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表し、

p は 0 ~ 2 の整数を表し、

$o + p$ は 1 ~ 3 の整数であり、

X^2 が NR^3 である場合のそれぞれの Z^{11} 及び R^3 、 X が O、S 又は NH である場合の Z^{11} は、 Z^{11} が複数ある場合の Z^{11} 同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 0 2 4 】

本発明による新規遷移金属錯体は、ピピリジル配位子に直接ないし共役的に結合する特定複素五員環 (I V - 1) に、置換基としてアリール又はヘテロアリール基を有する両親媒性色素であり、この芳香族基の導入により耐久性、特に高温耐久性を向上させている点が大きな特徴である。その理由については理論に束縛されるものではないが次のように考えている。すなわち、ピピリジル配位子 (I I - 1) 中のカルボキシル基等の酸性基 Q^1 または Q^2 をアンカーとして、酸化チタン等の酸化物半導体上に吸着された複数の色素分子同士が、チオフェン環等の特定複素五員環に導入されたアリールまたはヘテロアリール置換基による強化された相互作用により橋架け構造を形成することで、各色素分子と酸化物半導体との結合が安定化されるため、色素分子が酸化チタン等の酸化物半導体から離脱することが抑制され、その結果、長時間高温に暴露されても、エネルギー変換効率の低下が抑えられたと解釈している。

40

【 0 0 2 5 】

また、本発明の新規遷移金属錯体は、上記のような特徴に加えて、以下のような特徴も

50

有している。すなわち、特定複素五員環を直接ないし共役的に結合させたピリジル配位子の導入により、可視紫外領域において高い分子吸光係数を有するため、光増感色素として高い光電変換特性を提供することが可能である。さらに、固体状態の色素増感太陽電池において、色素は、二酸化チタン等の酸化物半導体とホール伝導体間のスペーサーとして作用し、特定複素五員環を含む共役結合構造は、このスペーサー効果を有効に助長し、電子の再結合をブロックする。これにより、固体系色素増感太陽電池の性能向上にも寄与する。

【発明の効果】

【0026】

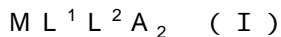
本発明の遷移金属錯体を色素増感太陽電池の光増感色素として用いることにより、高い光電変換特性を有することはもちろん、耐久性、特に高温耐久性に優れた光電変換素子を提供することが可能である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

(一) 本発明の第一の態様について

本態様は、下記で説明するような式：



で表される遷移金属錯体に関するものであり、特に光増感色素として有用である。

【0028】

(i) 遷移金属イオン M

前記式 (I) 中の遷移金属イオン M は、二価の鉄イオン、ルテニウムイオンまたはオスミウムイオンであり、電池性能もしくは環境影響の観点から、二価のルテニウムイオン又は鉄イオンが好ましく、特に二価のルテニウムイオンが好ましい。

【0029】

(ii) 配位子 A

前記式 (I) 中の配位子 A はそれぞれ独立に、イソチオシアナト基 (-NCS)、イソシアナト基 (-NCO) またはイソセレノシアナト基 (-NCS_e) であり、電子供与性の観点からイソチオシアナト基又はイソセレノシアナト基が好ましく、特にイソチオシアナト基が好ましい。そして、2つの配位子 A 共にイソチオシアナト基であることが特に好ましい。

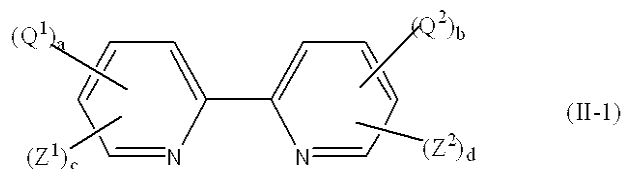
【0030】

(iii) 配位子 L¹

前記式 (I) 中の配位子 L¹ は下記式 (II-1) で表される。

【0031】

【化7】



【0032】

式 (II-1) 中、

Q¹ はそれぞれ独立に、カルボキシル基 (-CO₂H)、ホスホン酸基 (-PO₃H₂)、スルホン酸基 (-SO₃H)、ホスホニルオキシ基 (-OPO₃H₂) またはそれらの塩であり、Q² はそれぞれ独立に、カルボキシル基 (-CO₂H)、ホスホン酸基 (-PO₃H₂)、スルホン酸基 (-SO₃H)、ホスホニルオキシ基 (-OPO₃H₂) またはそれらの塩である。

【0033】

a 及び b はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数、好ましくは 1 を表し、但し、a と b は同時に 0 になることはない。また、a + b が 2 以上のとき、Q¹ 及び Q² のうちの少なくとも一つ

10

20

30

40

50

を除き、 Q^1 及び Q^2 がエステル化またはアミド化されていてもよい。ここで、「少なくとも一つを除き」とは、 Q^1 または Q^2 が複数ある場合、これら複数ある Q^1 または Q^2 のうちの一つを除くことを意味する。このようなエステル化またはアミド化のためのアルコールあるいはアミンとしてはメタノール、エタノール、ジメチルアミンが挙げられる。

【0034】

Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表し、 c 及び d はそれぞれ独立に0～4の整数、好ましくはいずれも0を表す。

【0035】

$a + c$ 、 $b + d$ はそれぞれ独立に0～4の整数を表す。

10

【0036】

Z^1 及び Z^2 は、 Z^1 が複数ある場合の Z^1 同士、 Z^2 が複数ある場合の Z^2 同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよい。

【0037】

置換基 Q^1 および Q^2 としては、二酸化チタン等の酸化物半導体と化学結合し、電子を効率よく注入できる点で、カルボキシル基($-CO_2H$)またはホスホン酸基($-PO_3H_2$)が好ましく、カルボキシル基($-CO_2H$)が特に好ましい。

【0038】

また、置換基 Q^1 および Q^2 は同種の置換基であることが、前述の化学結合、電子の注入の点でより好ましい。

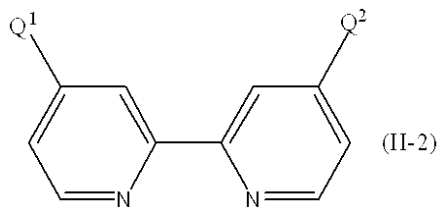
20

【0039】

その位置は、共役電子系の連鎖の点で、下記式(II-2)にあるように4位と4'位にあるのが好ましい。

【0040】

【化8】



30

【0041】

置換基 Q^1 および Q^2 の塩としては、たとえばアルカリ金属や四級アンモニウムとの塩を形成したものが挙げられる。

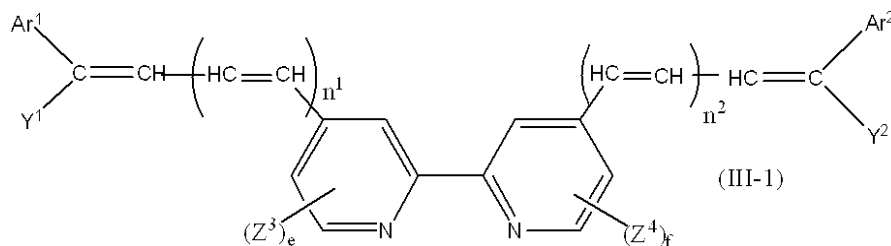
【0042】

(iv) 配位子 L^2

a. 前記式(I)中の配位子 L^2 は下記式(III-1)～(III-3)のいずれかで表される。

【0043】

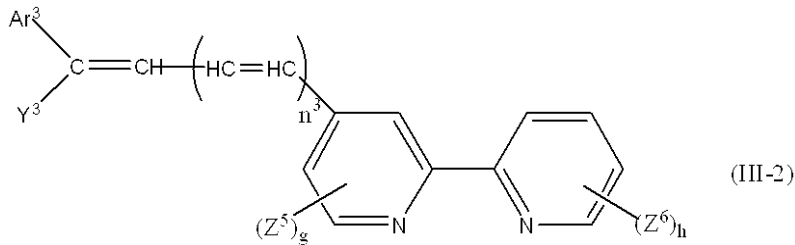
【化9】



40

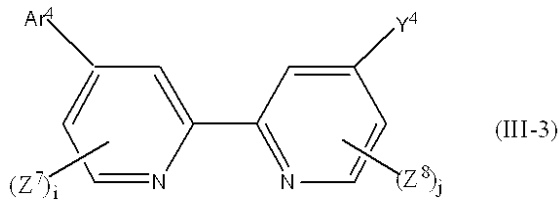
【0044】

【化10】



【0045】

【化11】



10

【0046】

上記式(III-1)~(III-3)のうち、構造対称性及び電子共役性の観点からは、式(III-1)で表されるL²が好ましい。

【0047】

b. 式(III-1)において、n¹及びn²はそれぞれ独立に0~3の整数を表し、構造安定性の観点から0が好ましい。

20

【0048】

Ar¹及びAr²はそれぞれ独立にAr(後述のc.の式(IV-1)で定義される、以下、同様)を表す。

【0049】

Y¹及びY²は、それぞれ独立に水素原子または前記Arを示し、Y¹又はY²が前記Arの場合、それぞれAr¹又はAr²と同一でも異なっていてもよい。構造対称性の観点から、Ar¹とAr²は同じ前記Arであることが好ましい。同様に、Y¹及びY²はいずれも同種、すなわち、いずれも前記Arまたはいずれも水素原子であることが好ましく、電子ドナー性の観点からはいずれも水素原子であることが好ましい。

30

【0050】

Z³及びZ⁴はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数1~16のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表し、Z³及びZ⁴は、Z³が複数ある場合のZ³同士、Z⁴が複数ある場合のZ⁴同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよい。

【0051】

e及びfはそれぞれ独立に0~3の整数、好ましくはいずれも0を表す。

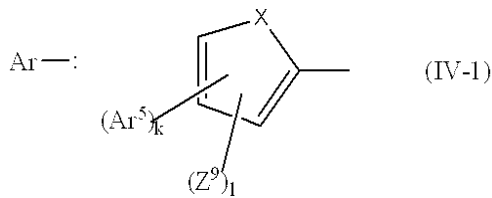
【0052】

c. ここで、前記Arは、下記式(IV-1)によって表され、構造対称性の観点から、Y¹が前記Arの場合、Ar¹のとり前記Arと同じものであることが好ましく、さらにY¹及びY²も前記Arの場合、これらもAr¹のとり前記Arと同じものであることが好ましい。

40

【0053】

【化 1 2】



【 0 0 5 4】

式 (IV-1) 中、X は O、S、NH、NR¹ を表し、電子共役系の優位性の観点から、O または S が好ましく、その中でも S が特に好ましい。

10

【 0 0 5 5】

ここで、R¹ はフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 (疎水性の付与、適度な立体構造の点で、好ましくは炭素数 5 ~ 10、より好ましくは炭素数 5 ~ 8) のアルキルまたはアルコキシアルキル基を表す。

【 0 0 5 6】

Ar⁵ はそれぞれ独立にアリール又はヘテロアリール基を表す。

【 0 0 5 7】

かかるアリール基としては、置換基を有していてもよいフェニル、ナフチル (すなわち 1 - ナフチル又は 2 - ナフチル)、アントリル (すなわち、1 - アントリル、2 - アントリル又は 9 - アントリル)、フェナントリル (すなわち、1 - フェナントリル、2 - フェナントリル、3 - フェナントリル、4 - フェナントリル又は 9 - フェナントリル) 基を好ましいものとして挙げることができ、該置換基としてはフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル、アルコキシまたはアルコキシアルキル基を挙げるができる。

20

【 0 0 5 8】

前記ヘテロアリール基とは芳香環構造中にヘテロ原子を含む芳香族基のことをいい、アリール基の芳香環を構成する sp² 炭素原子の一部を窒素原子、硫黄原子、酸素原子等のヘテロ原子に置き換えた芳香族基 (たとえば上記フェニル、ナフチル、アントリルまたはフェナントリル基の芳香環を構成する sp² 炭素原子の一部 (1 ~ 3 個) が窒素原子に置き換わったもの) や、チエニル基、フリル基等の複素五員環基を例示することができる。

30

【 0 0 5 9】

Ar⁵ の置換位置としては、適度な立体構造の観点から、上記式 (IV-1) の複素五員環上の 5 位にあることが好ましい。

【 0 0 6 0】

k は 1 ~ 3 の整数を表し、立体構造の観点からは 1 が好ましい。

40

【 0 0 6 1】

Z⁹ はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表す。

【 0 0 6 2】

l は 0 ~ 3 の整数を表し、好ましくは 0 を表す。

【 0 0 6 3】

k + l は 1 ~ 3 の整数を表す。

【 0 0 6 4】

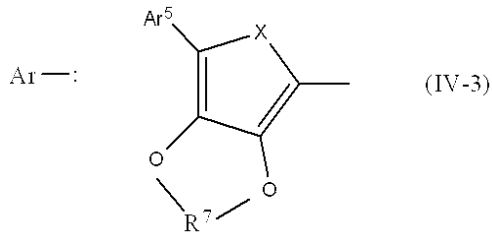
X が NR¹ である場合のそれぞれの Z⁹ 及び R¹、または X が O、S または NH の場合の Z⁹ は、Z⁹ が複数ある場合の Z⁹ 同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよい。た

50

例えば、下記式 (I V - 3) :

【 0 0 6 5 】

【 化 1 3 】



10

【 0 0 6 6 】

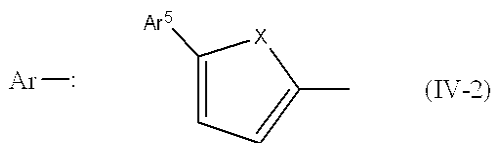
にあるようにアルキレンジオキシ基により環が形成されているものが例示できる。ここで、 R^7 は、分岐を含んでもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であり、メチレン、エチレン、1 - メチルエチレン、1, 2 - ジメチルエチレン等が例示できる。

【 0 0 6 7 】

上記式 (I V - 1) のうち、適度な立体構造の点でより好ましいものは、下記式 (I V - 2) :

【 0 0 6 8 】

【 化 1 4 】



20

【 0 0 6 9 】

にあるように、式 (I V - 1) において、 $k = 1$ 、 $l = 0$ であり、かつ Ar^5 が複素五員環上の 5 位にあるものに相当するものである。

【 0 0 7 0 】

d . 式 (I I I - 2) において、 n^3 は 0 ~ 3 の整数を表し、構造安定性の観点から 0 が好ましい。

【 0 0 7 1 】

Ar^3 は前記 c . の式 (I V - 1) で定義される Ar を表す。

30

【 0 0 7 2 】

Y^3 は水素原子または前記 Ar を示し、電子ドナー性の観点からは水素原子であることが好ましい。

【 0 0 7 3 】

Z^5 及び Z^6 はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル、アルコシアルキルまたはアルコキシ基を表し、 Z^5 及び Z^6 は、 Z^5 が複数ある場合の Z^5 同士、 Z^6 が複数ある場合の Z^6 同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 0 7 4 】

g は 0 ~ 3 の整数、h は 0 ~ 4 の整数であり、好ましくはいずれも 0 を表す。

40

【 0 0 7 5 】

但し、構造対称性の観点から、 Y^3 が前記 Ar の場合、 Ar^3 のとり前記 Ar と同じものであることが好ましい。

【 0 0 7 6 】

e . 式 (I I I - 3) において、 Ar^4 は前記 c . の式 (I V - 1) で定義される Ar を表し、 Y^4 は水素原子または前記 Ar を表し、 Y^4 が前記 Ar の場合、それは Ar^4 と同一でも異なってもよい。

【 0 0 7 7 】

Z^7 及び Z^8 はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアル

50

キル、アルコシアルキルまたはアルコキシ基を表し、 Z^7 及び Z^8 は、 Z^7 が複数ある場合の Z^7 同士、 Z^8 が複数ある場合の Z^8 同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよい。

【0078】

i 及び j はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数、好ましくはいずれも 0 を表す。

【0079】

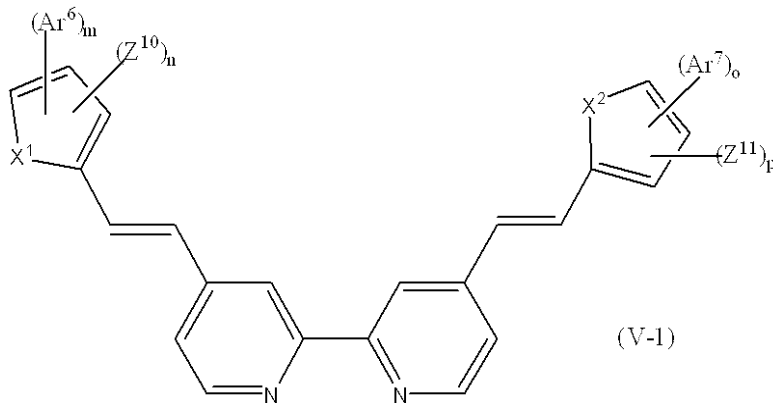
但し、構造対称性の観点から、 Y^4 が前記 A_r の場合、 A_r^4 のとる前記 A_r と同じものであることが好ましい。

【0080】

f . 特に好ましい配位子 L^2 としては、以下の式 (V - 1) を挙げることができる。

【0081】

【化15】



【0082】

式 (V - 1) 中、 X^1 は O、S、NH、または NR^2 を表し、電子共役系の優位性の観点から、O または S が好ましく、その中でも S が特に好ましい。

【0083】

ここで、 R^2 はフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 (疎水性の付与、適度な立体構造の点で、好ましくは炭素数 5 ~ 10、より好ましくは炭素数 5 ~ 8) のアルキルまたはアルコシアルキル基を表す。

【0084】

また、 X^2 は O、S、NH、または NR^3 を表し、電子共役系の優位性の観点から、O または S が好ましく、その中でも S が特に好ましい。

【0085】

ここで、 R^2 はフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 (疎水性の付与、適度な立体構造の点で、好ましくは炭素数 5 ~ 10、より好ましくは炭素数 5 ~ 8) のアルキル又はアルコシアルキル基を表す。

【0086】

以上の X^1 と X^2 は構造対称性の観点から、同種のもの、特にいずれも S であることが電子供与性の点で好ましい。

【0087】

A_r^6 はそれぞれ独立にアール又はヘテロアール基を表し、前記式 (IV - 1) における A_r^5 の説明と同様である。

【0088】

m は 1 ~ 3 の整数、より好ましくは 1 を表す。

【0089】

Z^{10} はそれぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル、アルコシアルキルまたはアルコキシ基を表す。

【0090】

n は 0 ~ 2 の整数、より好ましくは 0 を表す。

10

20

30

40

50

【0091】

$m + n$ は 1 ~ 3 の整数、より好ましくは 1 を表す。

【0092】

X^1 が NR^2 である場合のそれぞれの Z^{10} 及び R^2 、 X が O 、 S 又は NH である場合の Z^{10} は、 Z^{10} が複数ある場合の Z^{10} 同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよい。

【0093】

Ar^7 はそれぞれ独立にアリール又はヘテロアリール基を表し、前記式 (IV - 1) における Ar^5 の説明と同様である。構造対象性の観点からは Ar^7 は Ar^6 と同一のものであることが好ましい。

【0094】

o は 1 ~ 3 の整数、より好ましくは 1 を表す。

【0095】

Z^{11} は疎水性の付与、適度な立体構造の点で、それぞれ独立にフルオロ基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル、アルコキシアルキルまたはアルコキシ基を表す。

【0096】

p は 0 ~ 2 の整数、より好ましくは 0 を表す。

【0097】

$o + p$ は 1 ~ 3 の整数、より好ましくは 1 を表す。

【0098】

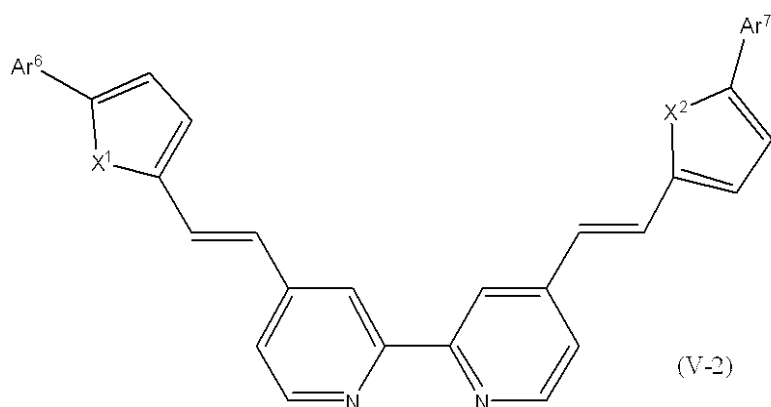
X^2 が NR^3 である場合のそれぞれの Z^{11} 及び R^3 、 X が O 、 S 又は NH である場合の Z^{11} は、 Z^{11} が複数ある場合の Z^{11} 同士も含め、お互いに結合して環を形成してもよい。

【0099】

g . さらに電池特性の観点から、前記式 (V - 1) の中でも、より好ましい配位子 L^2 としては下記式 (V - 2) を挙げるができる。

【0100】

【化16】



【0101】

式 (V - 2) 中、 X^1 、 X^2 、 Ar^6 及び Ar^7 は式 (V - 1) 中の定義と同様のものを表す。

【0102】

(v) 本態様の遷移金属錯体の構造としては、特に光増感色素として好ましいものは下記式 (VI) で示される。

【0103】

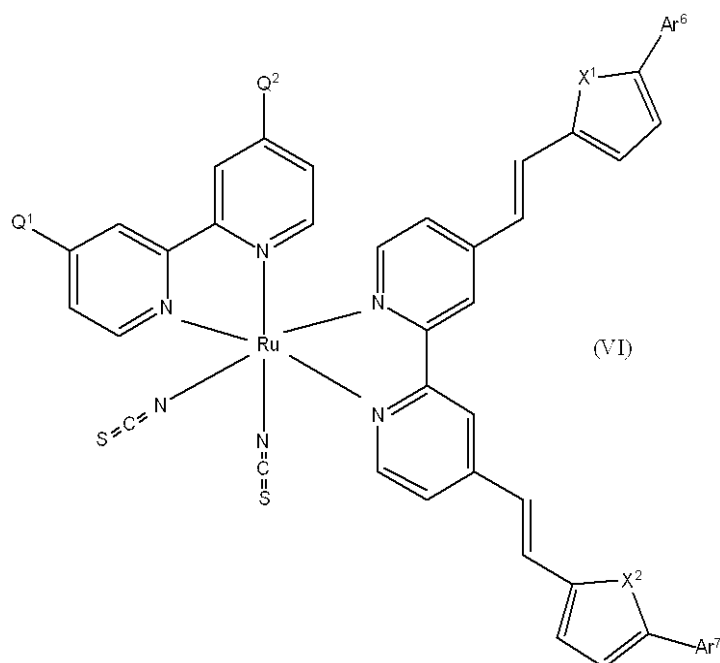
10

20

30

40

【化17】



10

【0104】

式(VI)中、 X^1 、 X^2 、 Q^1 、 Q^2 、 Ar^6 および Ar^7 は、前記式(V-2)及び(II-2)と同じ意味である。

20

【0105】

(vi) 本態様の遷移金属錯体の合成方法については、任意の公知の方法を採用することができるが、たとえば遷移金属としてルテニウムを採用する場合、ジハロゲノ(p-シメン)ルテニウム(II)二量体、好ましくはジクロロ(p-シメン)ルテニウム(II)二量体に対して、上記ピピリジル配位子 L^2 、 L^1 を順次作用させた後に、配位子Aを含む塩、たとえば配位子Aとしてイソチオシアナト基を採用する場合、イソチオシアナトアンモニウム等のイソチオシアナト塩を用いてルテニウム上のハロゲンをもイソチオシアナト基に置換することによって製造することができる。

30

【0106】

・配位子 L^1 について

配位子 L^1 において Q^1 、 Q^2 がカルボキシル基の場合、市販品を用いることができる。配位子 L^1 において、 Q^1 、 Q^2 がホスホン酸基、スルホン酸基またはホスホニルオキシ基の場合、ピピリジルまたはその誘導体より、任意の公知の方法で合成できる。

【0107】

・配位子 L^2 について

式(III-1)または式(III-2)のタイプの配位子 L^2 については、たとえば、アリール又はヘテロアリール基置換チオフエン等のアリール又はヘテロアリール基置換複素五員環に塩基(n-ブチルリチウム等)及びジメチルホルムアミド等のホルムアルデヒド供給源を作用させることで、アリール又はヘテロアリール基置換チオフエン-2-カルバルデヒド等のアリール又はヘテロアリール基置換複素五員環-2-カルバルデヒドを製造し、次いで、4,4'-ジメチル-2,2'-ピピリジン[式(III-1)のタイプの場合]または4-メチル-2,2'-ピピリジン[式(III-2)のタイプの場合]にLDA等の塩基を作用させたものと付加反応させ、得られた付加物をパラトルエンスルホン酸ピリジニウム塩等の酸触媒を用いて脱水することで製造できる。なお、アリール又はヘテロアリール基置換複素五員環については、たとえばパラジウム触媒下での2-プロモチオフエン等の2-プロモ複素五員環とアリール又はヘテロアリールボロン酸とのカップリング反応によって調製あるいは入手することができる。

40

【0108】

50

式(III-3)のタイプの配位子 L^2 については、たとえば、5-アリール又はヘテロアリール基置換チオフェン等の5-アリール又はヘテロアリール基置換複素五員環と、 n -ブチルリチウム存在下、トリメチルホウ酸との反応により得られる5-アリール又はヘテロアリール基置換チオフェン-2-ボロン酸等の5-アリール又はヘテロアリール基置換複素五員環-2-ボロン酸をテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムの触媒下、4,4'-ジブromo-2,2-ビピリジンあるいは4-ブromo-2,2-ビピリジンとのカップリング反応を行うことで合成できる。

【0109】

(二)本発明の第二の態様について

本態様においては、前記第一の態様の遷移金属錯体の構造を有する光増感色素を酸化物半導体上に吸着させたことを特徴とする酸化物半導体電極を提供する。

10

【0110】

該遷移金属錯体を酸化物半導体薄膜上に吸着させる方法としては任意の公知の方法を用いることができるが、たとえば、二酸化チタン等の酸化物半導体薄膜を遷移金属錯体色素溶液に所定の温度で浸漬する方法(ディップ法、ローラ法、エヤーナイフ法など)や、ルテニウム色素溶液を酸化物半導体層表面に塗布する方法(ワイヤーバー法、アプリケーション法、スピン法、スプレー法、オフセット印刷法、スクリーン印刷法など)を挙げることができる。

【0111】

(三)本発明の第三の態様について

本態様においては、前記第二の態様の酸化物半導体電極からなるアノード、電荷移動物質または有機ホール移動物質、及びカソードから構成されることを特徴とする色素増感太陽電池を提供する。

20

【0112】

電荷移動物質または有機ホール移動物質としては、たとえば、酸化還元性電解質を含む液体電解質を挙げることができ、酸化還元性電解質としては、 I^-/I_3^- 系、 Br^-/Br_3^- 系、キノン/ヒドロキノン系等を挙げることができる。

【0113】

(四)本発明の第四の態様について

本態様は、前記式(V-1)で表される化合物、より好ましくは前記式(V-2)で表される新規化合物である。

30

【0114】

光増感金属錯体色素用の配位子として好ましく用いることができる。

【0115】

以下に本発明の具体的な実施例を挙げて、さらに詳細に説明する。

【0116】

[合成例]

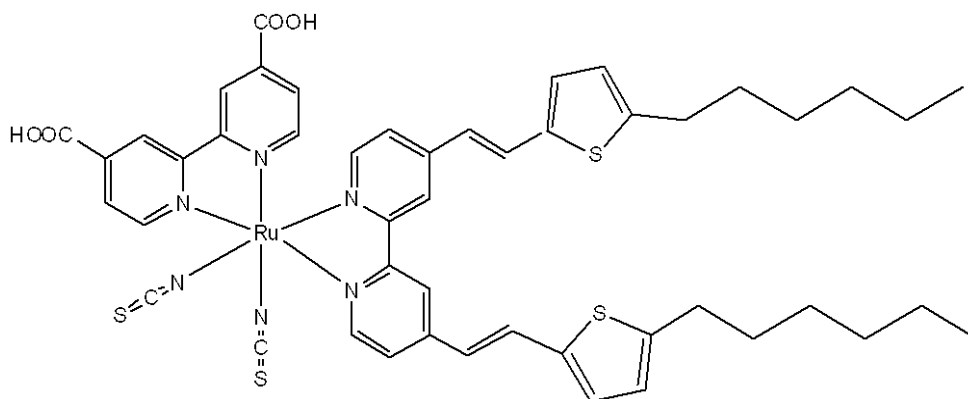
A.色素A(比較例)の合成

色素A(J2、比較例)

【0117】

40

【化18】



10

【0118】

特許文献1の合成例1及び合成例2に基づき調製した。

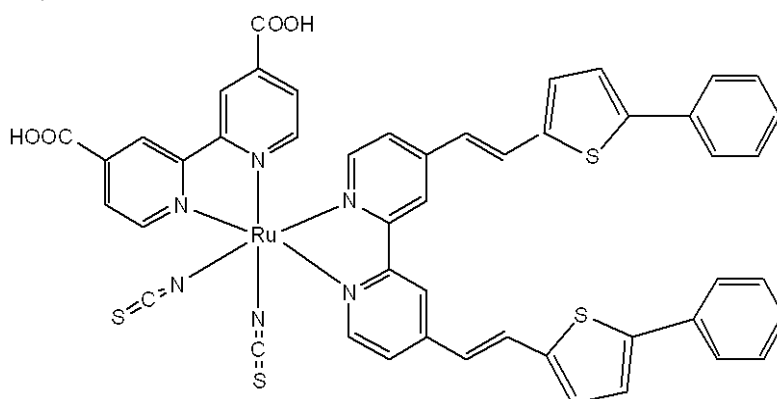
【0119】

B. 色素B (実施例1) の合成

色素B (実施例1)

【0120】

【化19】



20

30

【0121】

(1) 5-フェニルチオフェン-2-カルバルデヒドの合成

2-フェニルチオフェン(20g)のTHF溶液に0、アルゴン雰囲気下でn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液、88mL)を滴下して加えた。この溶液をさらに1時間攪拌し、DMF(15mL)を添加後、室温とした。これを飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ込み、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去して粗組成物を収集し、カラムクロマトグラフ[担体:二酸化ケイ素、溶出液:ヘキサン/クロロホルム=1/1(v/v)]により精製して生成物(22g)を得た。

【0122】

(2) 4,4'-ビス[2-ヒドロキシ-2-(5-フェニルチオフェン-2-イル)エチル]-2,2'-ピピリジンの合成

-60、アルゴン気流下でジイソプロピルアミン(12g)のTHF(70mL)溶液にn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液、80mL)を滴下して加えた。この溶液を0に昇温し、さらに30分間攪拌し、リチウムジイソプロピルアミドのヘキサン/THF溶液を調製した。

【0123】

次に4,4'-ジメチルピピリジン(10g)のTHF(200mL)溶液を-60に冷却し、先ほどのリチウムジイソプロピルアミドのヘキサン/THF溶液を滴下して加えた。-60で1時間攪拌した後、5-フェニルチオフェン-2-カルバルデヒド(2

40

50

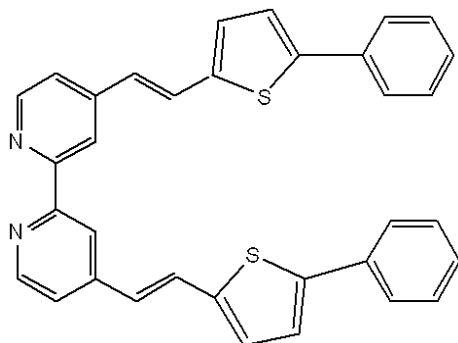
2 g) の THF (100 mL) 溶液を滴下して加えた。徐々に昇温させながら終夜攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を添加した。酢酸エチルで抽出し、有機層を水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去して粗生成物を得た。これを 2-プロパノールで洗浄、乾燥して生成物 (28 g) を得た。

【0124】

(3) 4, 4' - ビス [2 - (5 - フェニルチオフェン - 2 - イル) ビニル] - 2 , 2' - ビピリジンの合成

【0125】

【化20】



10

【0126】

4, 4' - ビス [2 - ヒドロキシ - 2 - (5 - フェニルチオフェン - 2 - イル) エチル] - 2 , 2' - ビピリジン (28 g) とパラトルエンスルホン酸ピリジニウム塩 (5 g) をトルエン (430 mL) に溶解させ、120時間加熱還流した。冷却後、ジエチルアミン (7 g) を加えて室温で攪拌し、溶媒を除去して粗生成物を得た。粗生成物を 2-プロパノールで洗浄、乾燥して生成物 (17 g) を得た。

20

【0127】

4, 4' - ビス [2 - (5 - フェニルチオフェン - 2 - イル) ビニル] - 2 , 2' - ビピリジンの NMR データ :

$^1\text{H-NMR}$ ($_{\text{H}} / \text{ppm}$, THF - d_8 , 400 MHz) 8.67 (s, 2H), 8.60 (d, 2H), 7.74 - 7.66 (m, 6H), 7.45 (dd, 2H), 7.41 - 7.37 (m, 6H), 7.30 - 7.26 (m, 4H), 7.05 (d, 2H)

30

【0128】

(4) 色素 B の合成

得られた 4, 4' - ビス [2 - (5 - フェニルチオフェン - 2 - イル) ビニル] - 2 , 2' - ビピリジンを用い、特許文献 1 の合成例 2 に準じて合成した。

【0129】

色素 B の NMR データ :

$^1\text{H-NMR}$ ($_{\text{H}} / \text{ppm}$, DMSO - d_6 , 300 MHz) 9.51 (d, 1H), 9.17 (d, 1H), 9.00 (s, 1H), 8.85 (brs, 2H), 8.70 (s, 1H), 8.24 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), 8.01 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.74 - 7.65 (m, 4H), 7.63 (d, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.49 - 7.32 (m, 10H), 7.28 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.96 (d, 1H)

40

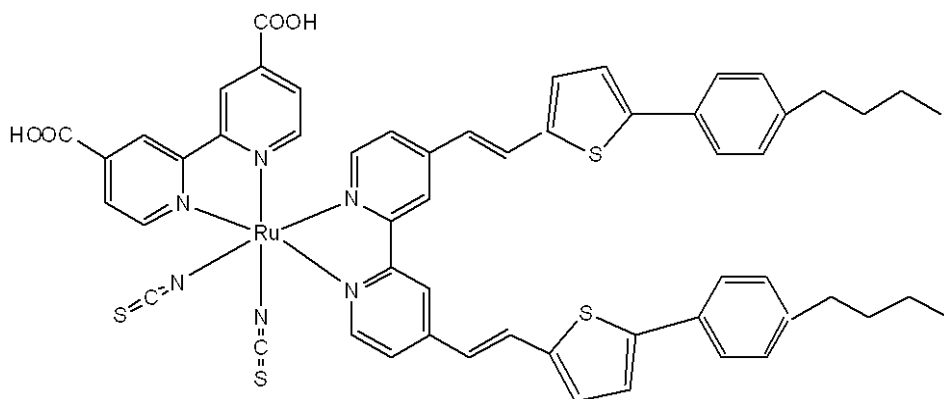
【0130】

C. 色素 C (実施例 2) の合成

色素 C (実施例 2)

【0131】

【化 2 1】



10

【 0 1 3 2】

(1) 2 - (4 - n - ブチルフェニル) チオフェンの合成

2 - プロモチオフェン (1 g)、4 - n - ブチルフェニルボロン酸 (1 g)、炭酸ナトリウム (2 g)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0 . 3 g)、1 , 4 - ジオキサン (1 8 m L)、水 (1 8 m L) をアルゴン気流下、8 0 °C で 3 時間加熱した。この反応溶液を室温に冷却した後、クロロホルムで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去し、カラムクロマトグラフ [担体 : 二酸化ケイ素、溶出液 : ヘキサン / クロロホルム = 1 / 1 (v / v)] により精製して生成物 (1 g) を得た。

20

【 0 1 3 3】

(2) 5 - (4 - n - ブチルフェニル) チオフェン - 2 - カルバルデヒドの合成

2 - (4 - n - ブチルフェニル) チオフェン (1 g) の THF 溶液に 0 °C、アルゴン雰囲気下で n - ブチルリチウム (1 . 6 M ヘキサン溶液、3 m L) を滴下して加えた。この溶液をさらに 2 0 分間攪拌し、DMF (0 . 6 m L) を添加後、室温とした。これを飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ込み、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去して粗組成物を収集し、カラムクロマトグラフ [担体 : 二酸化ケイ素、溶出液 : ヘキサン / クロロホルム = 1 / 1 (v / v)] により精製して生成物 (0 . 7 g) を得た。

30

【 0 1 3 4】

(3) 4 , 4 ' - ビス { 2 - ヒドロキシ - 2 - [5 - (4 - n - ブチルフェニル) チオフェン - 2 - イル] エチル } - 2 , 2 ' - ビピリジンの合成

アルゴン気流下、4 , 4 ' - ジメチルビピリジン (0 . 2 g) の乾燥 THF 溶液を - 6 0 °C に冷却し、リチウムジイソプロピルアミド (1 M ヘキサン / THF 溶液、3 m L) を滴下して加えた。この溶液を - 6 0 °C で 1 時間攪拌した後、5 - (4 - n - ブチルフェニル) チオフェン - 2 - カルバルデヒド (0 . 7 g) の THF (1 5 m L) 溶液を滴下して加えた。室温に昇温して 1 時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を添加した。酢酸エチルで抽出し、有機層を水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去して粗生成物を得た。粗生成物を 2 - プロパノールで洗浄、乾燥して生成物 (0 . 3 g) を得た。

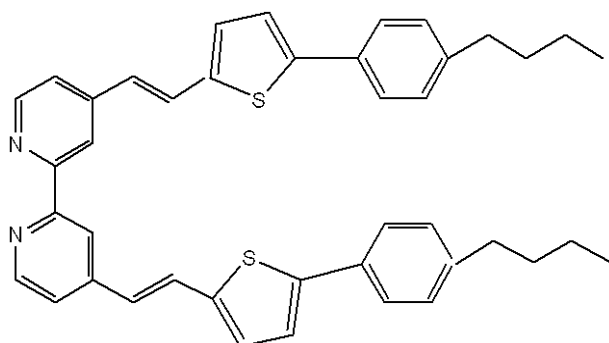
40

【 0 1 3 5】

(4) 4 , 4 ' - ビス { 2 - [5 - (4 - n - ブチルフェニル) チオフェン - 2 - イル] ビニル } - 2 , 2 ' - ビピリジンの合成

【 0 1 3 6】

【化 2 2】



10

【0137】

4, 4'-ビス{2-ヒドロキシ-2-[5-(4-n-ブチルフェニル)チオフェン-2-イル]エチル}-2, 2'-ビピリジン(0.3g)とパラトルエンスルホン酸ピリジニウム塩(0.04g)をトルエン(20mL)に溶解させ、48時間加熱還流した。冷却後、ジエチルアミン(0.8g)を加えて室温で攪拌し、溶媒を除去して粗生成物を得た。粗生成物を2-プロパノールで洗浄、乾燥して生成物(0.09g)を得た。

【0138】

4, 4'-ビス{2-[5-(4-n-ブチルフェニル)チオフェン-2-イル]ビニル}-2, 2'-ビピリジンのNMRデータ:

$^1\text{H-NMR}$ ($_{\text{H}}/\text{ppm}$, CDCl_3 , 400MHz) 8.66 (d, 2H), 8.51 (d, 2H), 7.59 - 7.52 (m, 6H), 7.35 (dd, 2H), 7.23 - 7.21 (m, 6H), 7.14 (d, 2H), 6.93 (d, 2H), 2.64 (t, 4H), 1.64 - 1.60 (m, 4H), 1.41 - 1.35 (m, 4H), 0.94 (t, 6H)

20

【0139】

(5) 色素Cの合成

得られた4, 4'-ビス{2-[5-(4-n-ブチルフェニル)チオフェン-2-イル]ビニル}-2, 2'-ビピリジンを用い、特許文献1の合成例2に準じて合成した。

【0140】

色素CのNMRデータ: $^1\text{H-NMR}$ ($_{\text{H}}/\text{ppm}$, DMSO-d_6 , 300MHz) 9.51 (d, 1H), 9.16 (d, 1H), 9.00 (s, 1H), 8.85 (s, 1H), 8.84 (s, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.24 (d, 1H), 8.01 (d, 1H), 8.00 (d, 1H), 7.87 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.63 (d, 2H), 7.62 (d, 1H), 7.56 (d, 2H), 7.49 (d, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.34 (d, 1H), 7.29 - 7.22 (m, 5H), 7.20 (d, 1H), 6.92 (d, 1H), 2.63 (m, 4H), 1.62 (m, 4H), 1.35 (m, 4H), 0.91 (m, 6H)

30

【0141】

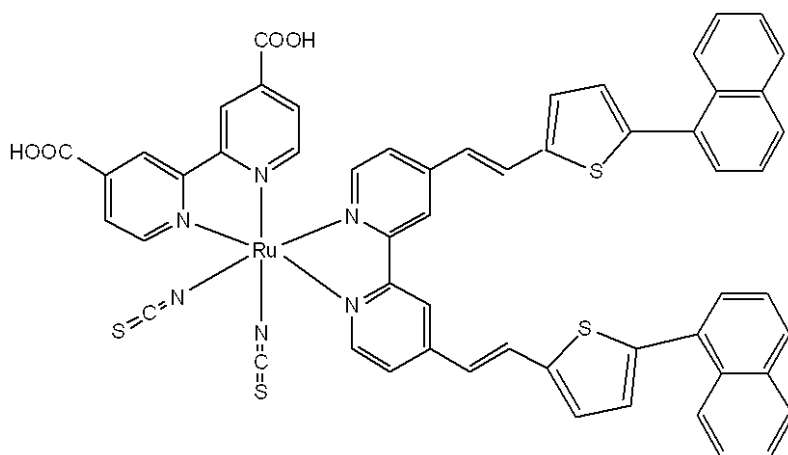
D. 色素Dの合成

色素D(実施例3)

40

【0142】

【化23】



10

【0143】

(1) 2-(ナフタレン-1-イル)チオフェンの合成

2-プロモチオフェン(5g)、1-ナフタレンボロン酸(5g)、炭酸ナトリウム(10g)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(2g)、1,4-ジオキサン(100mL)、水(100mL)をアルゴン気流下、80℃で4時間加熱した。この反応溶液を室温に冷却した後、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去し、カラムクロマトグラフ(担体:二酸化ケイ素、溶出液:ヘキサン)により精製して生成物(6g)を得た。

20

【0144】

(2) 5-(ナフタレン-1-イル)チオフェン-2-カルバルデヒドの合成

2-(ナフタレン-1-イル)チオフェン(6g)のTHF溶液に0℃、アルゴン雰囲気下でn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液、21mL)を滴下して加えた。この溶液をさらに50分間攪拌し、DMF(3mL)を添加後、室温とした。これを飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ込み、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去して粗組成物を収集し、カラムクロマトグラフ[担体:二酸化ケイ素、溶出液:クロロホルム]により精製して生成物(7g)を得た。

30

【0145】

(3) 4,4'-ビス{2-ヒドロキシ-2-[5-(ナフタレン-1-イル)チオフェン-2-イル]エチル}-2,2'-ビピリジンの合成

アルゴン気流下、4,4'-ジメチルビピリジン(2g)のTHF溶液を-60℃に冷却し、リチウムジイソプロピルアミド(1Mヘキサン/THF溶液、28mL)を滴下して加えた。この溶液を-60℃で1時間攪拌した後、5-(ナフタレン-1-イル)チオフェン-2-カルバルデヒド(7g)のTHF(20mL)溶液を滴下して加えた。室温に昇温して1時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を添加した。THFで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去した後、クロロホルムで洗浄、乾燥して生成物(2g)を得た。

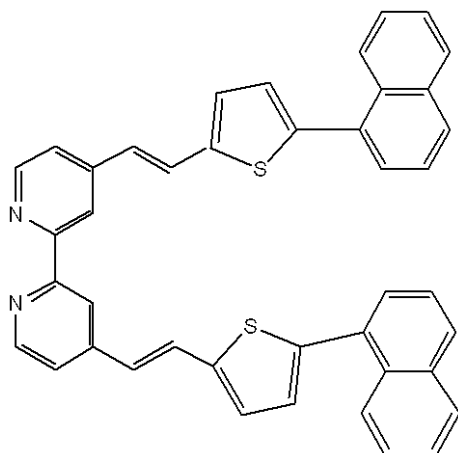
40

【0146】

(4) 4,4'-ビス{2-[5-(ナフタレン-1-イル)チオフェン-2-イル]ビニル}-2,2'-ビピリジンの合成

【0147】

【化24】



10

【0148】

4,4'-ビス{2-ヒドロキシ-2-[5-(ナフタレン-1-イル)チオフェン-2-イル]エチル}-2,2'-ピピリジン(2g)とパラトルエンスルホン酸ピリジニウム塩(0.3g)をトルエン(50mL)に溶解させ、27時間加熱還流した。冷却後、ジエチルアミン(0.7g)を加えて室温で攪拌し、溶媒を除去して粗生成物を得た。粗生成物を2-プロパノールで洗浄、乾燥して生成物(1g)を得た。

【0149】

4,4'-ビス{2-[5-(ナフタレン-1-イル)チオフェン-2-イル]ビニル}-2,2'-ピピリジンのNMRデータ:

$^1\text{H-NMR}$ ($_{\text{H}}/\text{ppm}$, CDCl_3 , 400MHz) 8.68 (d, 2H), 8.55 (d, 2H), 8.30 (dd, 2H), 7.94-7.88 (m, 4H), 7.66 (m, 10H), 7.38 (dd, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.21 (d, 2H), 6.99 (d, 2H)

【0150】

(5)色素Dの合成

得られた4,4'-ビス{2-[5-(ナフタレン-1-イル)チオフェン-2-イル]ビニル}-2,2'-ピピリジンを用い、特許文献1の合成例2に準じて合成した。

【0151】

色素DのNMRデータ: $^1\text{H-NMR}$ ($_{\text{H}}/\text{ppm}$, DMSO-d_6 , 300MHz) 9.52 (d, 1H), 9.19 (d, 1H), 9.02 (s, 1H), 8.91 (s, 1H), 8.87 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.29-8.18 (m, 3H), 8.12 (d, 1H), 8.08-7.84 (m, 7H), 7.70-7.53 (m, 10H), 7.47 (d, 1H), 7.42-7.38 (m, 2H), 7.34-7.25 (m, 3H), 7.02 (d, 1H)

【0152】

E.色素Eの合成

色素E(実施例4)

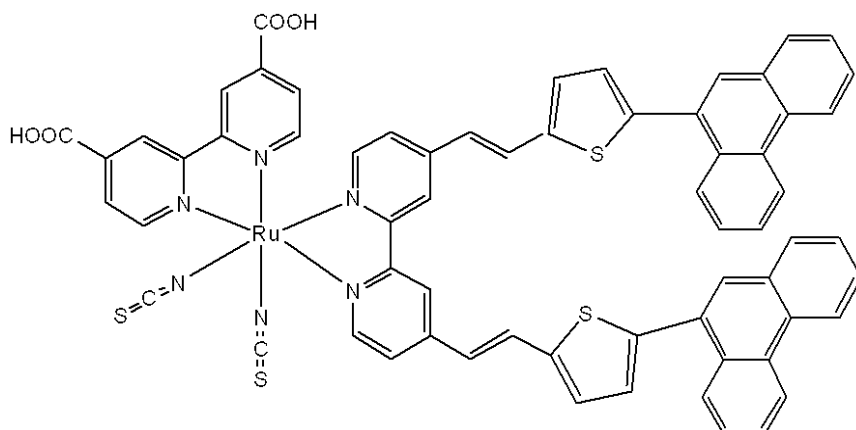
【0153】

20

30

40

【化 2 5】



10

【 0 1 5 4】

(1) 2 - (フェナントレン - 9 - イル)チオフェンの合成

2 - プロモチオフェン (4 g)、9 - フェナントレンボロン酸 (4 g)、炭酸ナトリウム (6 g)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (1 g)、1, 4 - ジオキサン (65 mL)、水 (65 mL) をアルゴン気流下、80 で4時間加熱した。この反応溶液を室温に冷却した後、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去し、カラムクロマトグラフ (担体: 二酸化ケイ素、溶出液: ヘキサン) により精製して生成物 (3 g) を得た。

20

【 0 1 5 5】

(2) 5 - (フェナントレン - 9 - イル)チオフェン - 2 - カルバルデヒドの合成

2 - (フェナントレン - 9 - イル)チオフェン (3 g) の THF 溶液に 0、アルゴン雰囲気下で n - ブチルリチウム (1.6 Mヘキサン溶液、8 mL) を滴下して加えた。この溶液をさらに50分間攪拌し、DMF (1 mL) を添加後、室温とした。これを飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ込み、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去して粗組成物を収集し、カラムクロマトグラフ (担体: 二酸化ケイ素、溶出液: ヘキサン) により精製して生成物 (2 g) を得た。

【 0 1 5 6】

(3) 4, 4' - ビス{2 - ヒドロキシ - 2 - [5 - (フェナントレン - 9 - イル)チオフェン - 2 - イル]エチル} - 2, 2' - ビピリジンの合成

アルゴン気流下、-60 で4, 4' - ジメチルビピリジン (0.8 g) の THF 溶液にリチウムジイソプロピルアミド (1 Mヘキサン/THF 溶液、10 mL) を滴下して加えた。この溶液を -60 で1時間攪拌した後、5 - (フェナントレン - 9 - イル)チオフェン - 2 - カルバルデヒド (2 g) の THF 溶液を滴下して加えた。室温に昇温して3時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を添加した。酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフ (担体: アミノ基修飾二酸化ケイ素、溶出液: クロロホルム) で精製して生成物 (2 g) を得た。

30

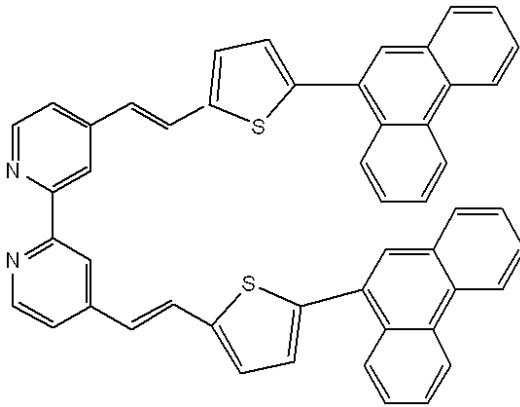
【 0 1 5 7】

(4) 4, 4' - ビス{2 - [5 - (フェナントレン - 9 - イル)チオフェン - 2 - イル]ビニル} - 2, 2' - ビピリジンの合成

【 0 1 5 8】

40

【化 2 6】



10

【 0 1 5 9 】

4, 4'-ビス{2-ヒドロキシ-2-[5-(フェナントレン-9-イル)チオフェン-2-イル]エチル}-2, 2'-ビピリジン(2 g)とパラトルエンスルホン酸ピリジニウム塩(0.3 g)をトルエン(40 mL)に溶解させ、18時間加熱還流した。冷却後、ジエチルアミン(1 g)を加えて室温で攪拌し、溶媒を除去して粗生成物を得た。粗生成物を2-プロパノールで洗浄、乾燥して生成物(1 g)を得た。

【 0 1 6 0 】

4, 4'-ビス{2-[5-(フェナントレン-9-イル)チオフェン-2-イル]ビニル}-2, 2'-ビピリジンのNMRデータ:

20

$^1\text{H-NMR}$ (H/ppm , CDCl_3 , 400 MHz) 8.76 (d, 2H), 8.72 (d, 2H), 8.69 (d, 2H), 8.56 (s, 2H), 8.34 (dd, 2H), 7.94 - 7.90 (m, 4H), 7.74 - 7.62 (m, 10H), 7.39 (dd, 2H), 7.30 - 7.26 (m, 4H), 7.01 (d, 2H)

【 0 1 6 1 】

(5) 色素Eの合成

得られた4, 4'-ビス{2-[5-(フェナントレン-9-イル)チオフェン-2-イル]ビニル}-2, 2'-ビピリジンを用い、特許文献1の合成例2に準じて合成した。

30

【 0 1 6 2 】

色素EのNMRデータ: $^1\text{H-NMR}$ (H/ppm , $\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz) 9.54 (d, 1H), 9.20 (d, 1H), 9.03 (s, 1H), 8.93 - 8.77 (m, 7H), 8.32 - 8.22 (m, 3H), 8.15 (d, 1H), 8.10 - 7.96 (m, 5H), 7.92 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.78 - 7.63 (m, 9H), 7.61 (d, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.33 (d, 1H), 7.30 (d, 1H), 7.04 (d, 1H)

【実施例】

【 0 1 6 3 】

(1) 以下の手順により、上記合成例により調製した各種色素A~Eを用いた色素増感太陽電池を作製した。

40

【 0 1 6 4 】

i. 基板(フッ素ドープ酸化スズ膜付ガラス板、35 mm x 33 mm)上の1辺1 cmの正方形面積部分にスクリーン印刷により酸化チタンペースト[触媒化成製PST-18NR]を膜厚8 μm にスクリーン印刷し、乾燥後、その上にさらに酸化チタンペースト[触媒化成製PST-400C]を膜厚4 μm にスクリーン印刷した。これを500 で焼成することで、発電層を形成した。

【 0 1 6 5 】

ii. 前記発電層を形成した電極を色素溶液[濃度: 0.3 mM、溶媒: アセトニトリ

50

ル / t - ブタノール 1 / 1 (v / v) の混合溶媒] に 4 0 で 2 時間、浸漬することで、色素を前記発電層の酸化チタン上に担持させアノード電極を得た。

【 0 1 6 6 】

iii. 上記アノード電極の発電層の周囲に接着剤を施し、このアノード電極と、別途用意した電解液注入孔を有する白金被覆チタン板 (カソード電極) とを、該接着剤により接着し、両電極が 5 0 μ m 程度の一定間隔を置いて平行に配置されるようにした。

【 0 1 6 7 】

iv. 次いで、電解液注入口より電解液を注入した。ここで、用いた電解液は、ヨウ素 0 . 1 M、1 - プロピル - 3 - メチルイミダゾリウムヨウ化物 0 . 8 M、4 - tert - ブチルピリジン 0 . 3 M、3 - メトキシプロピオニトリルを溶媒とする溶液を用いた。

10

【 0 1 6 8 】

v. 接着剤を用いて電解液注入孔を封止し、アノード電極上に端子取り出しのためのハンダを塗布して実験用セルを完成させた。

【 0 1 6 9 】

(2) 次いで、上記 (1) で得られたそれぞれの実験用セルにつき耐熱性試験を行った。すなわち、AM 1 . 5 , 1 S U N (1 0 0 m W / c m ²) の照射条件下で、セル作製直後の変換効率を測定した (この変換効率を「初期変換効率」とする) 後、実験用セルを 8 5

の乾燥機 (ヤマト科学株式会社製 D K 8 1 0、暗所) に投入、そのままの温度で 1 0 0 0 時間、該乾燥機内にて保存した。1 0 0 0 時間経過後、実験用セルを取り出し、室温まで冷却後、初期変換効率の測定と同条件にて、再度、変換効率を測定 (この変換効率を「1000時間後の変換効率」とする) した。また変換効率保持率は以下の式に基づいて算出した。

20

【 0 1 7 0 】

変換効率保持率 (%)

$$= [(1000 \text{時間後の変換効率}) / (\text{初期変換効率})] \times 1 0 0$$

上記のようにして得られた評価結果を下表に示す。

【 0 1 7 1 】

【表 1】

表 1

	色素	初期変換効率 [%]	1000時間後の変換効率 [%]	変換効率保持率 [%]
比較例 1	A	5. 1	3. 5	6 9
実施例 1	B	5. 5	4. 6	8 3
実施例 2	C	5. 4	4. 4	8 1
実施例 3	D	4. 9	4. 5	9 2
実施例 4	E	5. 0	4. 6	9 2

30

【 0 1 7 2 】

なお上記変換効率は下記式により計算した。

変換効率 (%) =

$$[(\text{短絡電流密度} \times \text{開放電圧} \times \text{曲線因子}) / (\text{照射太陽光エネルギー})] \times 1 0 0$$

40

【 0 1 7 3 】

上記の表に示された結果からも明らかとなり、アリールまたはヘテロアリール基で置換された複素五員環を有する本発明の色素は、アルキル基置換された比較例品に比べて耐熱性試験 (8 5 、 1 0 0 0 時間) 後の変換効率保持率がいずれも向上した。

フロントページの続き

- (72)発明者 松林 和彦
島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技術センター内
- (72)発明者 田中 孝一
兵庫県神戸市西区高塚台三丁目2番地の34 神戸天然物化学株式会社内
- (72)発明者 古川 誠
兵庫県神戸市西区高塚台三丁目2番地の34 神戸天然物化学株式会社内

審査官 太田 千香子

- (56)参考文献 国際公開第2009/020098(WO, A1)
特開2008-021496(JP, A)
特許第4980479(JP, B2)
Angewandte Chemie International Edition, 2008年, Vol.47, p.7342-7345
Journal of Materials Chemistry, 2009年, Vol.19, p.5364-76

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09B 57/10
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)
JSTPlus(JDreamIII)
JST7580(JDreamIII)