

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年9月17日(17.09.2015)

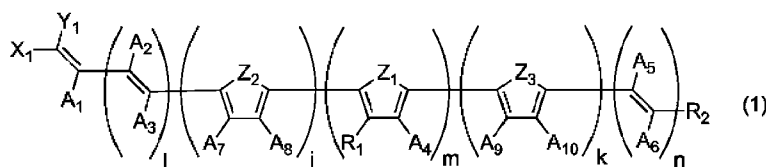


(10) 国際公開番号
WO 2015/137382 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 23/00 (2006.01) H01G 9/20 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/057118
 - (22) 国際出願日: 2015年3月11日(11.03.2015)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2014-049016 2014年3月12日(12.03.2014) JP
 - (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 金子 昌巖 (KANEKO Masayoshi); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 研究企画部内 Tokyo (JP). 紫垣 晃一郎 (SHIGAKI Koichiro); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 研究企画部内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所(ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川2丁目2番24号 天王洲セントラルタワー Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHINE-BASED DYE AND DYE-SENSITIZED PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: メチン系色素及びそれを用いた色素増感光電変換素子



(57) Abstract: Provided is a methine-based dye represented by formula (1) (where in formula (1), m is an integer of 1 to 5, l and n are integers of 0 to 6, j is an integer of 0 to 3, and k is an integer of 1 to 3; X₁ and Y₁ are each independently a carboxyl group or cyano group, and the like; Z₁, Z₂, and Z₃ are each independently an oxygen atom or sulfur atom, and the like; A₁, A₂, A₃, A₅ and A₆ are each independently a hydrogen atom, aromatic residue, aliphatic hydrocarbon residue, or cyano group, and the like; A₄ is a hydrogen atom, aliphatic hydrocarbon residue, or cyano group, and the like; A₇, A₈, A₉, and A₁₀ are each independently a hydrogen atom, aliphatic hydrocarbon residue, or cyano group, and the like; and R₁ and R₂ are each independently a specific aromatic residue or heterocyclic residue, and the like).

(57) 要約: 下記式(1)で表されるメチン系色素。(式(1)中、mは1乃至5の整数を、l及びnは0乃至6の整数を、jは0乃至3の整数を、kは1乃至3の整数をそれぞれ表す。X₁及びY₁はそれぞれ独立にカルボキシル基又はシアノ基等を表す。Z₁、Z₂及びZ₃はそれぞれ独立に酸素原子又は硫黄原子等を表す。A₁、A₂、A₃、A₅及びA₆はそれぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基又はシアノ基等を表す。A₄は水素原子、脂肪族炭化水素残基又はシアノ基等を表す。A₇、A₈、A₉及びA₁₀はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素残基又はシアノ基等を表す。R₁及びR₂はそれぞれ独立に特定の芳香族残基又は複素環残基等を表す。



WO 2015/137382 A1

明 細 書

発明の名称：

メチン系色素及びそれを用いた色素増感光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は特定の構造を有する新規のメチン系色素、該色素で増感された半導体微粒子の薄膜を有する光電変換素子及び該素子を有する太陽電池に関し、詳しくは酸化物半導体微粒子の薄膜に特定の構造を有するメチン系化合物（色素）を担持させた光電変換素子及び該素子を有する太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 石油、石炭等の化石燃料に代わるエネルギー資源として太陽光を利用する太陽電池が注目されている。現在、結晶又はアモルファスのシリコンを用いたシリコン太陽電池、及びガリウム、ヒ素等を用いた化合物半導体太陽電池等について、盛んに開発検討がなされている。しかし、それらは製造に要するエネルギー及びコストが高いため、汎用的に使用するのが困難であるという問題点がある。色素で増感した半導体微粒子の薄膜を有する光電変換素子、及びこれを用いた太陽電池も開発されており、これを作成する材料、製造技術が開示されている（特許文献1、非特許文献1、非特許文献2を参照）。このような光電変換素子は酸化チタン等の比較的安価な酸化物半導体を用いて製造され、従来のシリコン等を用いた太陽電池に比べコストの低い光電変換素子が得られる可能性があり、またカラフルな太陽電池が得られることなどより注目を集めている。しかしながら、変換効率の高い素子を得るために増感色素として用いられているルテニウム系の錯体自体が高価であり、またその安定供給にも問題がある。これに対して、増感色素として材料コストが低く安定供給が可能な有機色素を用いる試みも既に行われている。しかし、有機色素で増感した光電変換素子は、変換効率、耐久性が低い等の問題があり、実用化には至っていないというのが現状である（特許文献2を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第2664194号公報

特許文献2：WO2002/011213号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：B.O'Regan and M.Graetzel Nature, 第353巻, 737頁 (1991年)

非特許文献2：M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Graetzel, J.Am.Chem.Soc., 第115巻, 6382頁 (1993年)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従って、有機色素で増感された酸化物半導体微粒子の薄膜を有する光電変換素子において、安価で耐久性及び変換効率が高い光電変換素子の開発が求められている。

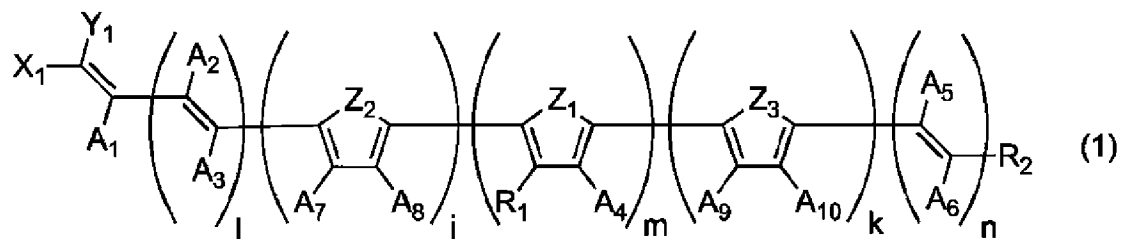
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は上記の課題を解決すべく鋭意努力した結果、特定の構造を有するメチン系色素で半導体微粒子の薄膜を増感することにより、耐久性及び変換効率の高い光電変換素子が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、

(1) 下記式(1)で表されるメチン系色素

[0007] [化1]



[0008] (式(1)中、mは1乃至5の整数を、l及びnはそれぞれ独立に0乃至6

の整数を表わし、 j は0乃至3の整数を表わし、 k は1乃至3の整数をそれぞれ表す。

X_1 及び Y_1 はそれぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、カルボキシル基若しくはその塩、リン酸基若しくはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、シアノ基、アシル基、アミド基、アルコキシカルボニル基又はフェニルスルホニル基を表す。また、 X_1 と Y_1 は結合して、環を形成してもよい。

Z_1 、 Z_2 及び Z_3 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はNR₁₁を表す。R₁₁は水素原子、芳香族残基又は脂肪族炭化水素残基を表す。 m 、 j 及び k の少なくとも一つが2以上で、 Z_1 、 Z_2 及び Z_3 のいずれかが複数存在する場合、それぞれの Z_1 、 Z_2 及び Z_3 は互いに同じか又は異なってもよい。

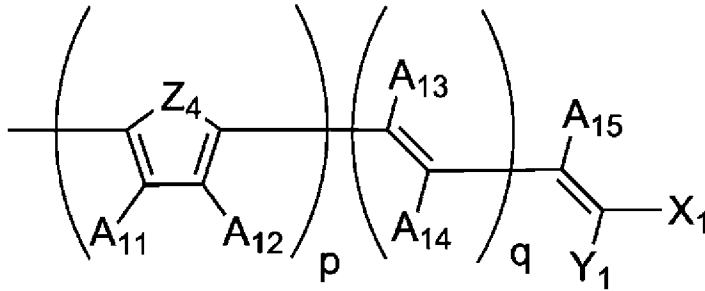
A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 はそれぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基又はアシル基を表す。また、 l 及び n の少なくとも一つが2以上で A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 のいずれかが複数存在する場合には、それぞれの A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 は互いに同じか又は異なってもよい。又、 l が0以外の場合、 A_1 、 A_2 及び A_3 のいずれか複数個で環を形成してもよい。

A_4 は水素原子、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アルコキシ基、アミド基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。 m が2以上で A_4 が複数存在する場合、それぞれの A_4 は互いに同じか又は異なってもよい。

A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。 j 及び k の少なくとも一つが2以上で A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} のいずれかが複数存在する場合、それぞれの A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} は互いに同じか又は異なってもよい。

R₁は下記式 (3002)

[0009] [化2]



(3002)

[0010] (式 (3002) 中、p は 0 乃至 3 の整数を、q は 0 乃至 6 の整数をそれぞれ表す。

X₁ 及び Y₁ は、式 (1) における X₁ 及び Y₁ と同じ意味を表す。

Z₄ は酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は NR₁₂ を表す。R₁₂ は水素原子、芳香族残基又は脂肪族炭化水素残基を表す。p が 2 以上で、Z₄ が複数存在する場合、それぞれの Z₄ は互いに同じか又は異なってもよい。

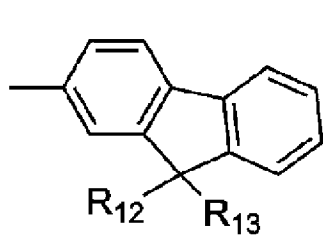
A₁₁ 及び A₁₂ はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。p が 2 以上で A₁₁ 及び A₁₂ が複数存在する場合、それぞれの A₁₁ 及び A₁₂ は互いに同じか又は異なってもよい。

A₁₃、A₁₄ 及び A₁₅ はそれぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アミド基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基又はアシル基を表す。q が 2 以上で A₁₃ 及び A₁₄ が複数存在する場合には、それぞれの A₁₃ 及び A₁₄ は互いに同じか又は異なってもよい。また、q が 0 以外の場合、A₁₃、A₁₄、及び A₁₅ のいずれか複数個で環を形成してもよい。))

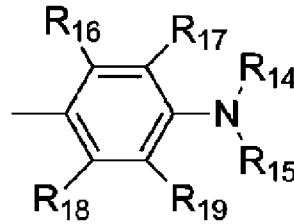
で示される基を表す。m が 2 以上で R₁ が複数存在する場合、それぞれの R₁ は互いに同じか又は異なってもよい。

R₂ は下記式 (3001) 又は (3003)

[0011] [化3]



(3001)



(3003)

[0012] (式(3001)又は(3003)中、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は、それぞれ独立に水素原子、芳香族残基又は脂肪族炭化水素残基を表す。

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} は、それぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、アシル基、アミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はベンゼンスルフォニル基を表す。)

で示される基、水素原子又は脂肪族炭化水素残基を表す。また、 n が0以外の場合、 A_5 、 A_6 及び R_2 のいずれか複数個で環を形成してもよい。

(2) 式(3001)中、 R_{12} 及び R_{13} はそれぞれ独立に水素原子、芳香族残基又は脂肪族炭化水素残基を表し、

式(3003)中、 R_{14} 及び R_{15} の少なくとも1つ、好ましくはそれぞれ独立に両方が式(3001)を表し、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} は、それぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、アシル基、アミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はベンゼンスルフォニル基を表す前項(1)に記載のメチン系色素、

(3) 式(1)における l 及び n 、並びに式(3002)における q が0である前項(1)又は(2)に記載のメチン系色素、

(4) 式(1)における k が1乃至2の整数である前項(1)～(3)の何れかに記載のメチン系色素、

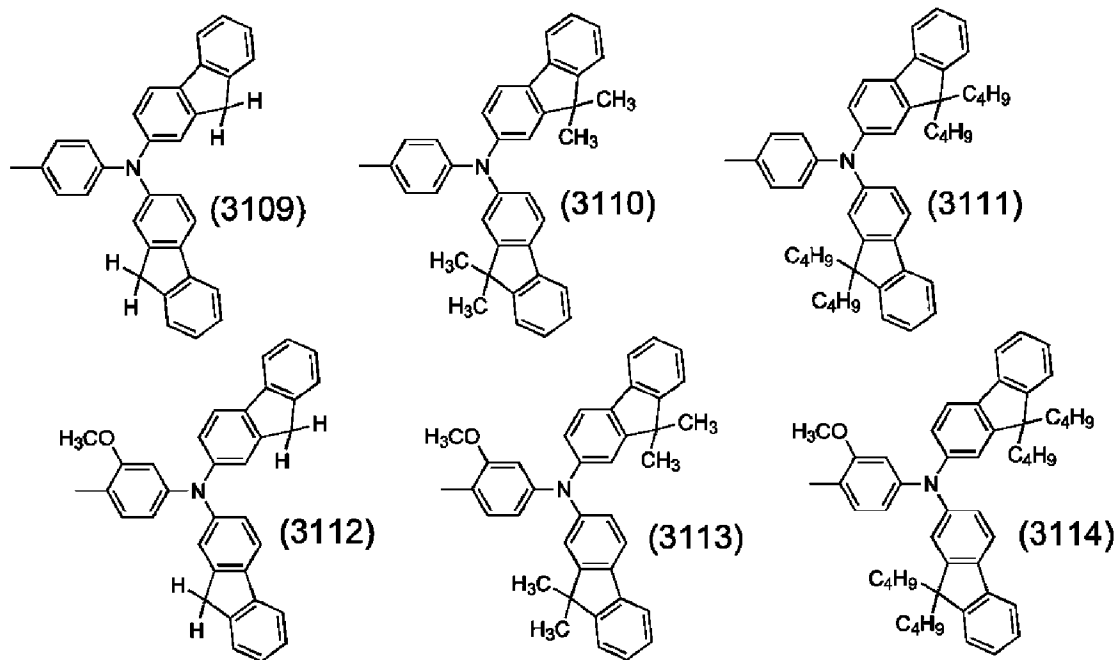
(5) 式(1)における m が1乃至3の整数である前項(1)～(4)の何れかに記載のメチン系色素、

(6) 式(1)における j 及び式(3002)における p がそれぞれ独立に

- 1乃至3の整数である前項(1)～(5)の何れかに記載のメチン系色素、
- (7)式(1)における $Z_1 \sim Z_3$ 、並びに式(3002)における Z_4 が硫黄原子である前項(1)～(6)の何れかに記載のメチン系色素、
- (8)式(1)における X_1 及び Y_1 の一方がカルボキシル基で他方がカルボキシル基、シアノ基又はアシル基であり、且つ/或いは式(3002)における X_1 及び Y_1 の一方がカルボキシル基で他方がカルボキシル基、シアノ基又はアシル基である前項(1)～(7)の何れかに記載のメチン系色素、
- (9)式(1)における X_1 及び Y_1 の一方がカルボキシル基で他方がシアノ基であり、且つ/或いは式(3002)における X_1 及び Y_1 の一方がカルボキシル基で他方がシアノ基である前項(8)に記載のメチン系色素、
- (10)式(1)における $A_1 \sim A_{15}$ が水素原子である前項(1)～(9)の何れかに記載のメチン系色素、
- (11)式(1)における A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} のいずれかが、脂肪族炭化水素残基である前項(1)～(9)の何れかに記載のメチン系色素、
- (12)式(1)における R_2 が式(3003)で示される基であって、該式(3003)における R_{14} 及び R_{15} がそれぞれ独立に式(3001)で示される基であり、 R_{16} 乃至 R_{19} がそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4のアルコキシ基であり、該式(3001)における R_{12} 及び R_{13} がそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基である前項(1)～(11)の何れかに記載のメチン系色素、
- (13)式(1)における R_2 が下記式(3109)～(3114)

[0013]

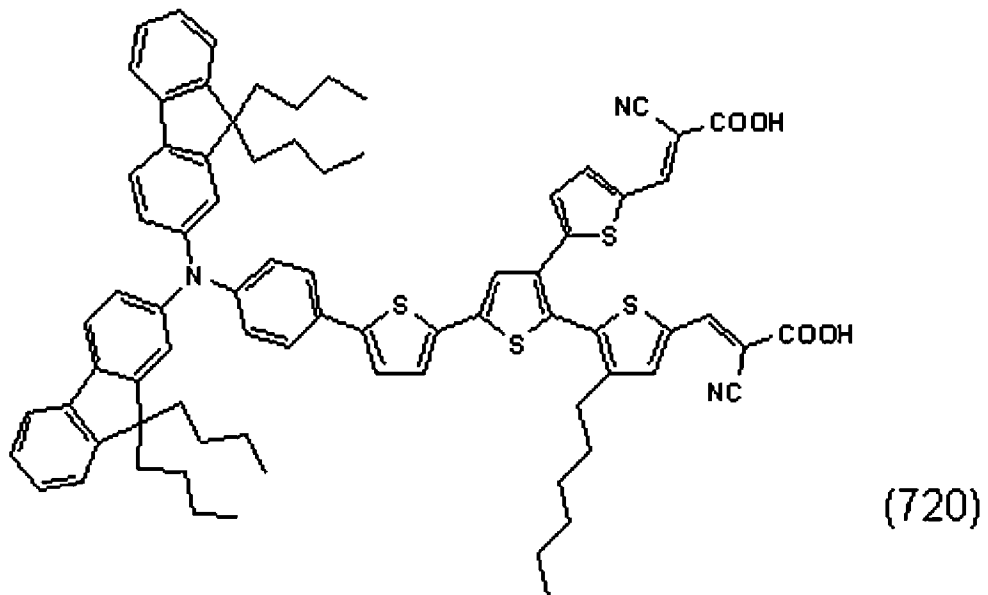
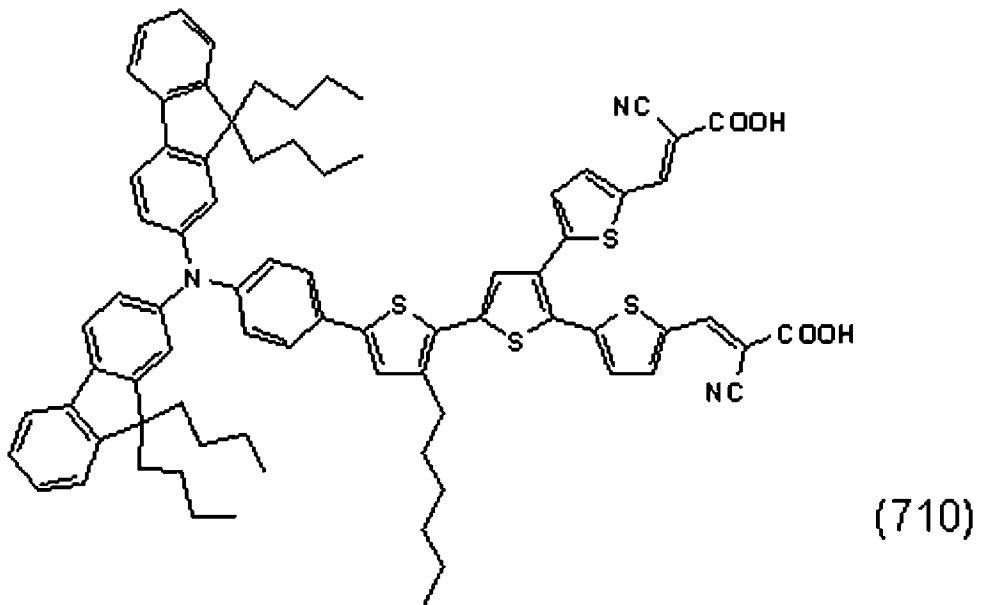
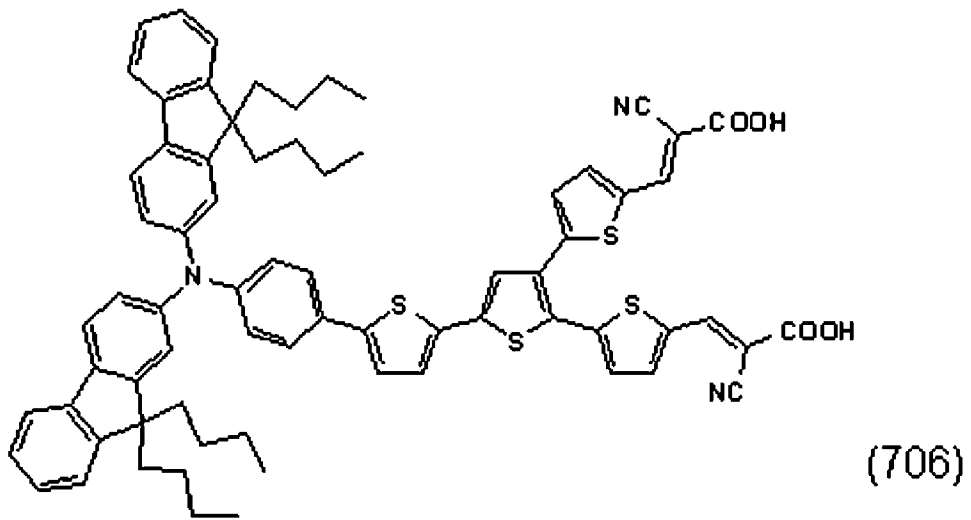
[化4]



[0014] で示される基のいずれかである前項（12）に記載のメチン系色素、
 （14）式（1）における R_2 が、式（3111）で示される基である前項（13）に記載のメチン系色素、
 （15）式（1）で表されるメチン系色素が、下記式（706）、（710）及び（720）

[0015]

[化5]



[0016] で示される化合物である前項（１）に記載のメチン系色素、

（１６）基板上の酸化物半導体微粒子の薄膜に、前項（１）～（１３）の何れかに記載の式（１）で表されるメチン系色素を担持させた光電変換素子、並びに

（１７）前項（１６）に記載の光電変換素子を備える太陽電池、に関する。

発明の効果

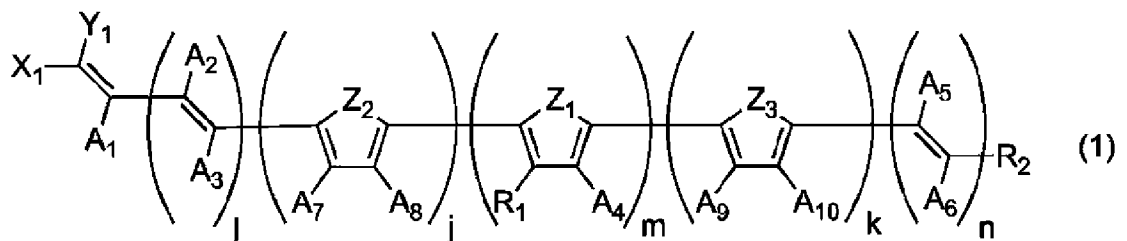
[0017] 本発明のメチン系色素によれば、耐久性が高く、光耐久試験後においても高い変換効率を維持し得る太陽電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に本発明を詳細に説明する。

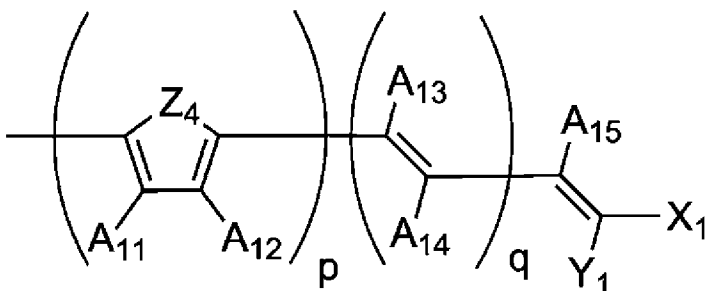
本発明のメチン系色素は、下記式（１）で表される構造を有する。

[0019] [化6]



式（１）で表されるメチン系色素の特徴の一つは、特定の部位にある R₁ が式（３００２）で表される特定構造であることである。

[0020] [化7]



(3002)

[0021] 当該メチン系色素を担持させた酸化物半導体微粒子の薄膜を備えた光電変換素子は、 R_1 が式(3002)で表される特定構造ではないメチン系色素やその他の色素を用いた光電変換素子に比べて、耐久性に優れ、高い変換効率を長期間維持する。以下、式(1)で表されるメチン系色素について説明する。

[0022] 式(1)における m は1乃至5の整数を表し、1乃至3であることが好ましく、1乃至2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

式(1)における l は、0乃至6の整数を表し、0であることが好ましい。

式(1)における n は、0乃至6の整数を表し、0であることが好ましい。

式(1)における j は、0乃至3の整数を表し、1乃至3であることが好ましく、1乃至2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

式(1)における k は1乃至3の整数を表し、 l 、 n 及び後述する q が0の場合、1乃至2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0023] 式(1)における X_1 及び Y_1 は、それぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、カルボキシル基($-COOH$)若しくはその塩、リン酸基($-PO_3H$)若しくはその塩、スルホン酸基($-SO_3H$)若しくはその塩、シアノ基、アシル基、アミド基、アルコキシカルボニル基又はフェニルスルホニル基($-SO_2Ph$)を表す。

[0024] 式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基とは、芳香環又は芳香環を含む縮合環から水素原子1個を除いた基を意味し、該芳香族残基は置換基を有していてもよい。芳香環の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、ペリレン及びテリレン等の芳香族炭化水素環；インデン、アズレン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピラゾール、ピラゾリジン、チアゾリジン、オキサゾリジン、ピラン、クロメン、ピロール、ピロリジン、ベンゾイミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、イミダ

ゾール、トリアゾール、トリアジン、ジアゾール、インドリン、チオフェン、チエノチオフェン、フラン、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジン、チアゾール、インドール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、インドレニン、ベンゾインドレニン、キノリン及びキナゾリン等の複素芳香環；並びにフルオレン及びカルバゾール等の縮合型芳香環等が挙げられる。式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基としては、炭素数4～20の芳香環又は芳香環を含む縮合環から水素原子1個を除いた基であることが好ましい。

[0025] X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基に特に制限はないが、例えば、スルホン酸基若しくはその塩、スルファモイル基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ニトロ基、ニトロシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基若しくはその塩、リン酸基若しくはその塩、リン酸エステル基、アミノ基、メルカプト基、アミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アシル基、アルデヒド基、アルコキシカルボニル基及びアリールカルボニル基等の置換カルボニル基、芳香族残基、並びに脂肪族炭化水素残基等が挙げられる。

芳香族残基が有していてもよい置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられ、臭素原子及び塩素原子が好ましい。

芳香族残基が有していてもよい置換基としてのリン酸エステル基としては、リン酸と炭素数1～5のアルキルとのエステル基等が挙げられ、好ましい例は、リン酸メチル基、リン酸エチル基、リン酸 n -プロピル基、及びリン酸 n -ブチル基である。

芳香族残基が有していてもよい置換基としてのアミノ基としては、非置換アミノ基；モノ若しくはジメチルアミノ基、モノ若しくはジエチルアミノ基、モノ若しくはジ n -プロピルアミノ基等のアルキル置換アミノ基；モノ若しくはジフェニルアミノ基、モノ若しくはジナフチルアミノ基等の芳香族置換アミノ基；モノアルキルモノフェニルアミノ基等のアルキル基と芳香族残

基の一つずつで置換したアミノ基；ベンジルアミノ基等の炭素数1乃至5のアルキル置換芳香族残基で置換したアミノ基；アセチルアミノ基；又はフェニルアセチルアミノ基が挙げられる。

[0026] 芳香族残基が有していてもよい置換基としてのメルカプト基としては、非置換メルカプト基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基等が挙げられる。アルキルメルカプト基としては、メチルメルカプト基、エチルメルカプト基、*n*-プロピルメルカプト基、イソプロピルメルカプト基、*n*-ブチルメルカプト基、イソブチルメルカプト基、*sec*-ブチルメルカプト基及び*t*-ブチルメルカプト基などの炭素数1~4のアルキルメルカプト基が挙げられ、アリールメルカプト基としてはフェニルメルカプト基等が挙げられる。

芳香族残基が有していてもよい置換基としてのアミド基としては、非置換アミド基、アセトアミド基、アルキルアミド基、アルキルアセトアミド基、アリールアセトアミド基が挙げられ、好ましい例としては、非置換アミド基、アセトアミド基、*N*-メチルアミド基、*N*-エチルアミド基、*N*-(*n*-プロピル)アミド基、*N*-(*n*-ブチル)アミド基、*N*-イソブチルアミド基、*N*-(*sec*-ブチルアミド)基、*N*-(*t*-ブチル)アミド基、*N*、*N*-ジメチルアミド基、*N*、*N*-ジエチルアミド基、*N*、*N*-ジ*n*-プロピルアミド基、*N*、*N*-ジ*n*-ブチルアミド基、*N*、*N*-ジイソブチルアミド基、*N*-メチルアセトアミド基、*N*-エチルアセトアミド基、*N*-(*n*-プロピル)アセトアミド基、*N*-(*n*-ブチル)アセトアミド基、*N*-イソブチルアセトアミド基、*N*-(*sec*-ブチル)アセトアミド基、*N*-(*t*-ブチル)アセトアミド基、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド基、*N*、*N*-ジエチルアセトアミド基、*N*、*N*-ジ*n*-プロピルアセトアミド基、*N*、*N*-ジ*n*-ブチルアセトアミド基、*N*、*N*-ジイソブチルアセトアミド基が挙げられる。また、アリールアミド基、具体的にはフェニルアミド基、ナフチルアミド基、フェニルアセトアミド基、ナフチルアセトアミド基等も挙げられる。

[0027] 芳香族残基が有していてもよい置換基としてのアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~5のアルコキシ基が挙げられる。

芳香族残基が有していてもよい置換基としてのアリーロキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。

芳香族残基が有していてもよい置換基としてのアシル基としては、例えば炭素数1~10のアルキルカルボニル基、アリーロカルボニル基等が挙げられ、これらはF、Cl等のハロゲンで置換されてもよい。具体的にはアセチル基、プロピオニル基、トリフルオロメチルカルボニル基、ペンタフルオロエチルカルボニル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられ、非置換又はハロゲンで置換された炭素数1~4のアルキルカルボニル基が好ましい。

芳香族残基が有していてもよい置換基としてのアルコキシカルボニル基としては、例えば炭素数1~10のアルコキシカルボニル基等が挙げられる。その具体例としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペントキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、及び*n*-デシルオキシカルボニル基が挙げられる。

[0028] 芳香族残基が有していてもよい置換基としてのアリーロカルボニル基としては、例えばベンゾフェノン、ナフトフェノン等の炭素数5~20のアリーロ基とカルボニルが連結した基を表す。

芳香族残基が有していてもよい置換基としての芳香族残基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

芳香族残基が有していてもよい置換基としての脂肪族炭化水素残基としては、飽和又は不飽和の、直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基が挙げられ、該

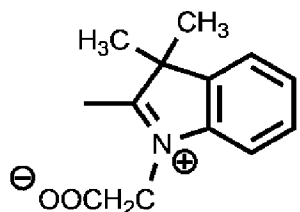
脂肪族炭化水素残基は置換基を有していてもよい。脂肪族炭化水素残基としては、飽和のアルキル基であることが好ましく、飽和の直鎖アルキル基であることがより好ましい。また、脂肪族炭化水素残基の有する炭素数は1～36であることが好ましく、1～18であることがより好ましく、1～8であることが更に好ましい。これら脂肪族炭化水素残基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、ペンチニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ヘキサジエニル基、イソプロペニル基、イソヘキセニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンタジエニル基、エチニル基、プロピニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、イソヘキシニル基、シクロヘキシニル基等が挙げられる。好ましい環状のアルキル基としては、例えば炭素数3～8のシクロアルキル基などが挙げられる。特に好ましくは上記炭素数が1～8の直鎖のアルキル基である。

[0029] 芳香族残基が有していてもよい置換基としての芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、アミド基、アシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリールカルボニル基及びアルコキシカルボニル基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

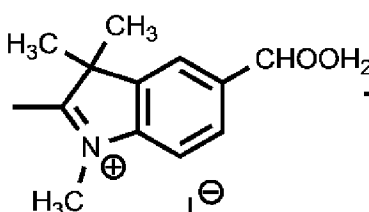
[0030] 式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基としては、カルボキシ基、水酸基、リン酸基、スルホン酸基、およびこれらの酸性基の塩からなる群から選択される基を少なくとも一つ以上置換基として有する芳香族残基であることが好ましく、下記式(1001)～(1033)で示される基のいずれかであることがより好ましい。

[0031]

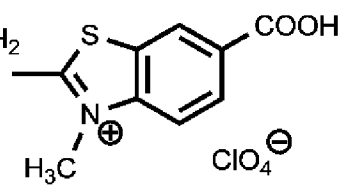
[化8]



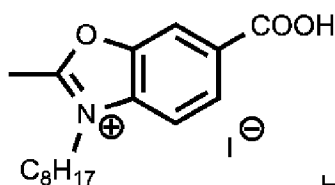
(1001)



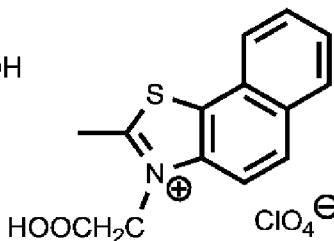
(1002)



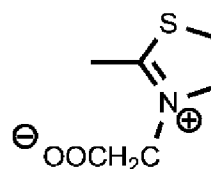
(1003)



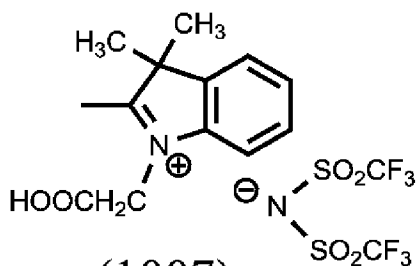
(1004)



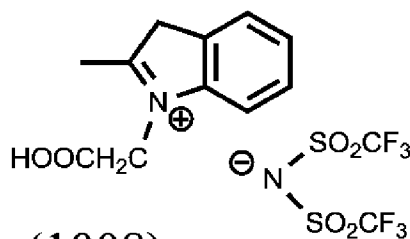
(1005)



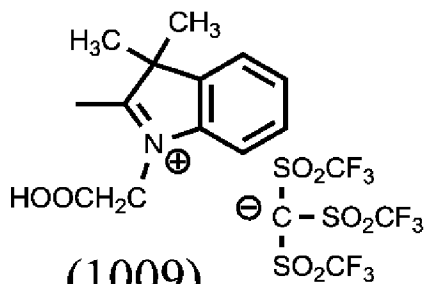
(1006)



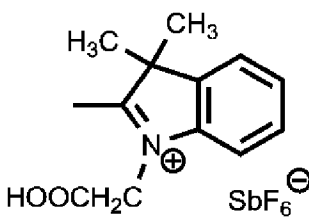
(1007)



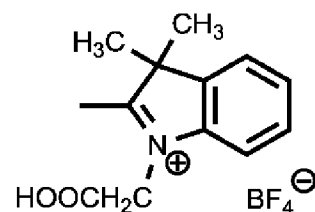
(1008)



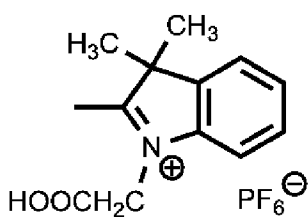
(1009)



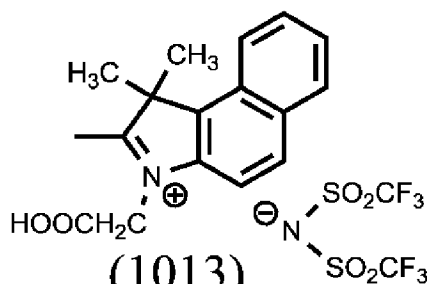
(1010)



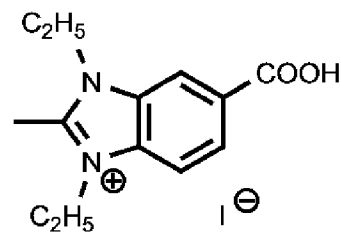
(1011)



(1012)



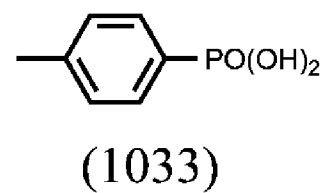
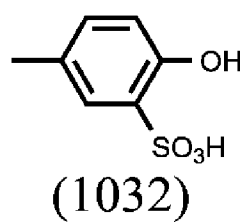
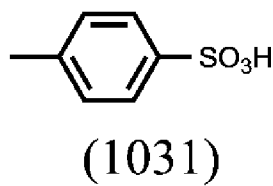
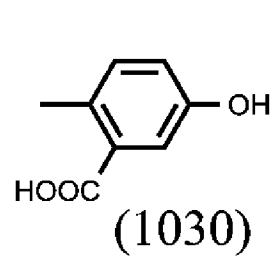
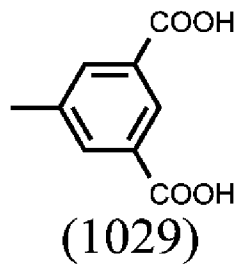
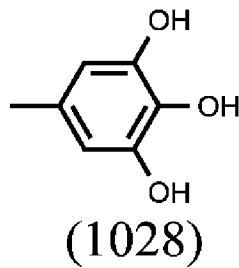
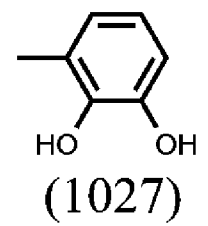
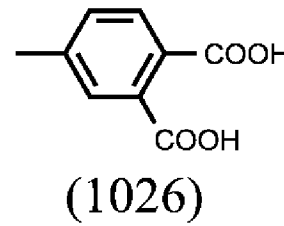
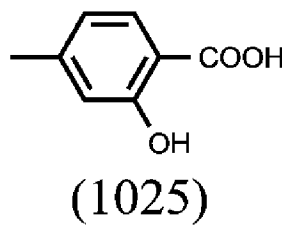
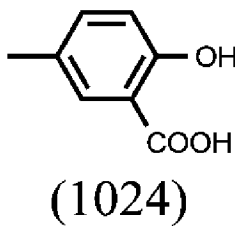
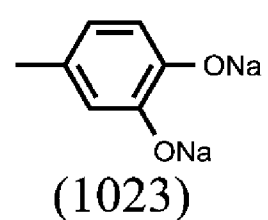
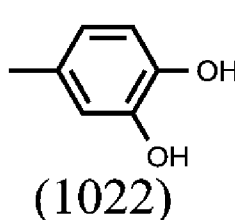
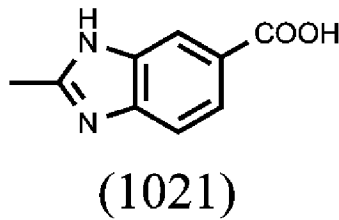
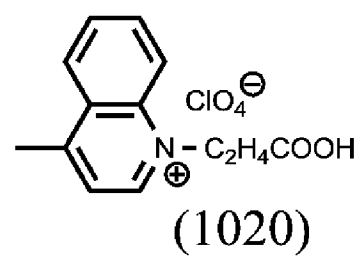
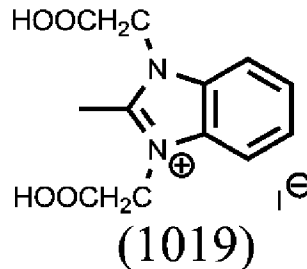
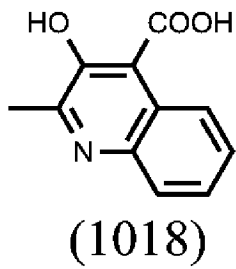
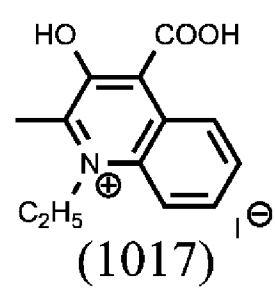
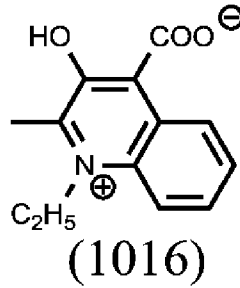
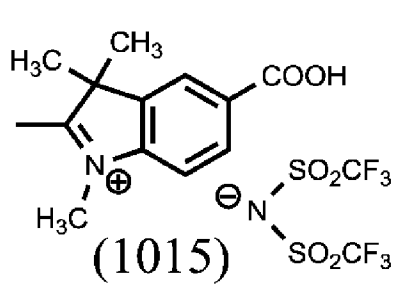
(1013)



(1014)

[0032]

[化9]



[0033] 式(1)のX₁及びY₁が表す脂肪族炭化水素残基としては、式(1)のX₁及

び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べた脂肪族炭化水素残基と同じものが挙げられる。該脂肪族炭化水素残基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

式(1)の X_1 及び Y_1 が表すアシル基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたアシル基と同じものが挙げられる。該アシル基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

式(1)の X_1 及び Y_1 が表すアミド基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。該アミド基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

式(1)の X_1 及び Y_1 が表すアルコキシカルボニル基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたアルコキシカルボニル基と同じものが挙げられる。該アルコキシカルボニル基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

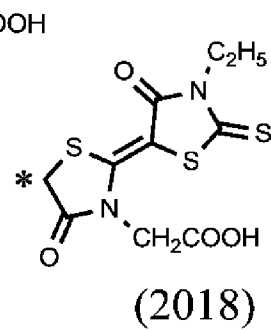
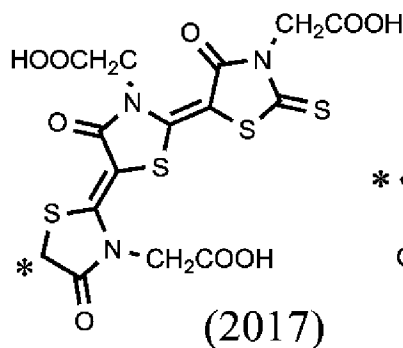
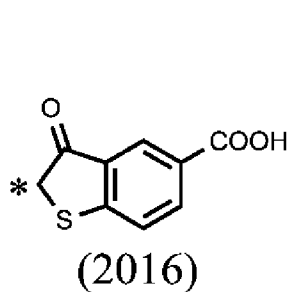
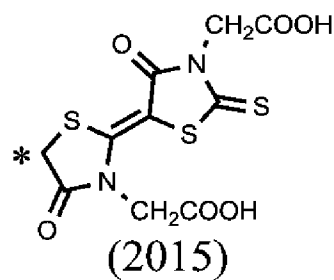
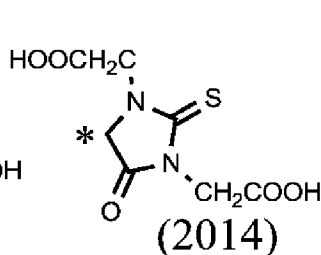
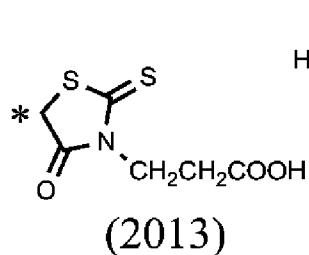
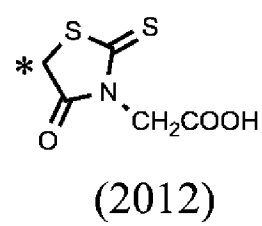
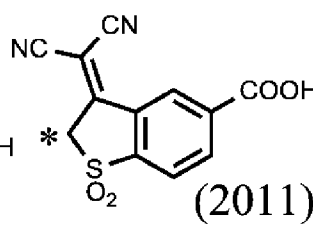
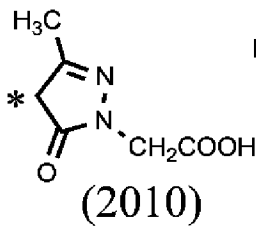
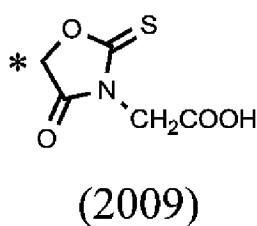
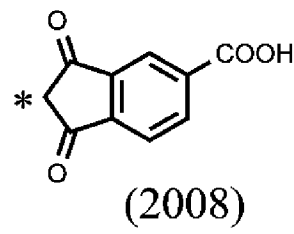
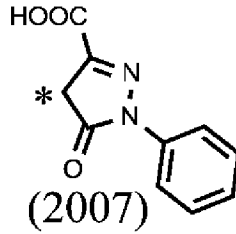
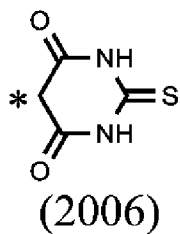
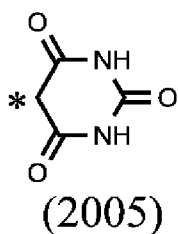
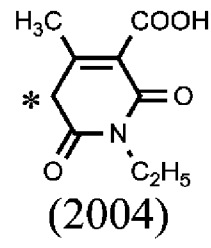
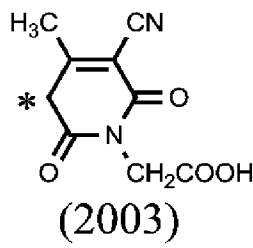
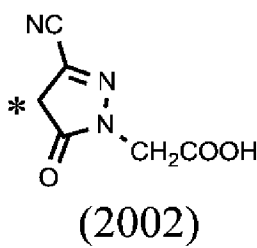
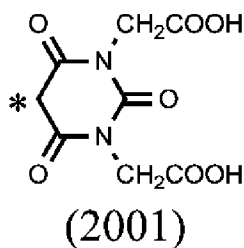
式(1)の X_1 及び Y_1 が表すフェニルスルホニル基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

[0034] また、式(1)における X_1 と Y_1 は結合して、環を形成してもよく、環構造としては、少なくとも1以上の窒素原子を環構成成分に有する5員又は6員の複素環構造が好ましい。これらの環は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられ、カルボキシル基を置換基として

有している環構造が好ましい。X₁とY₁が結合して形成する環構造の具体例としては、下記式(2001)～(2044)で示される環構造が挙げられ、中でも(2001)～(2007)、(2009)～(2010)、(2012)～(2015)、(2017)～(2023)及び(2025)～(2044)のいずれかの環構造が好ましく、(2007)又は(2012)の環構造がより好ましく、(2007)の環構造が特に好ましい。

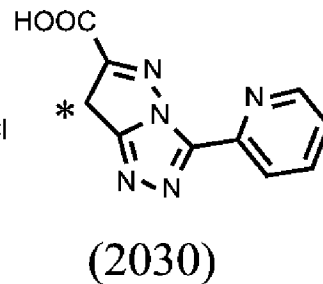
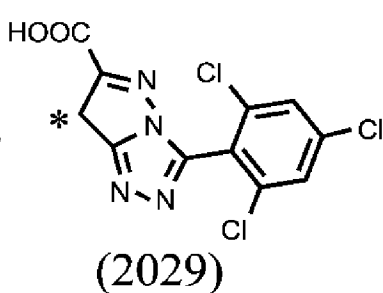
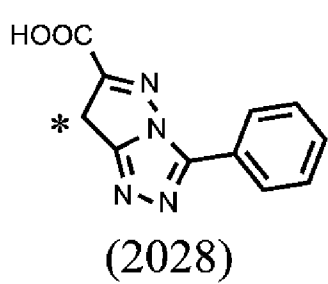
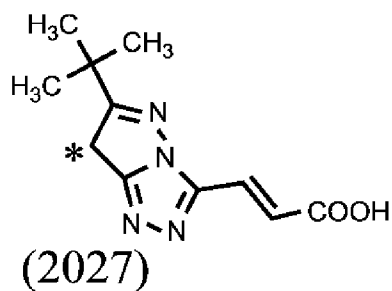
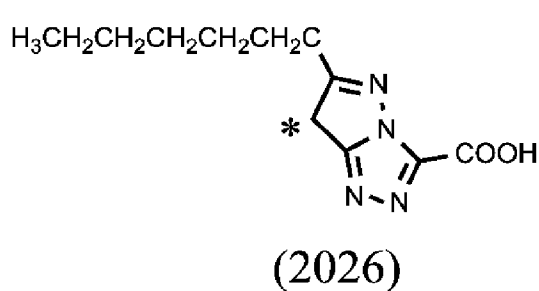
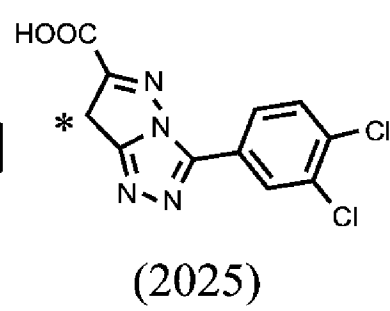
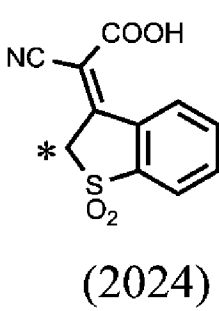
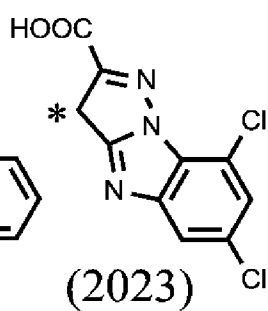
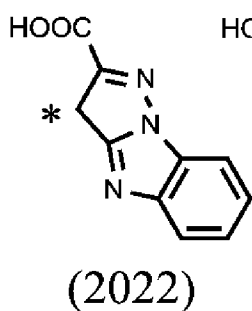
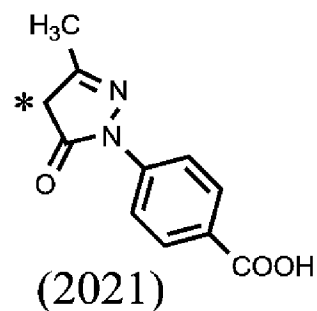
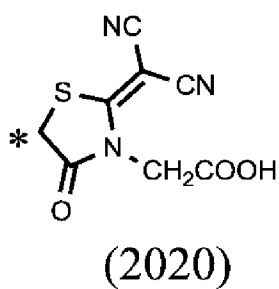
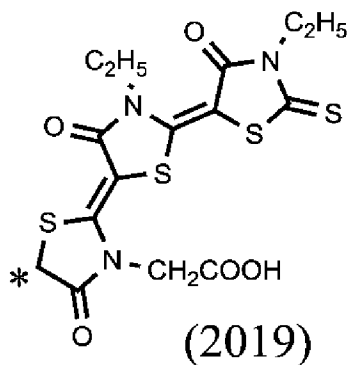
[0035]

[化10]



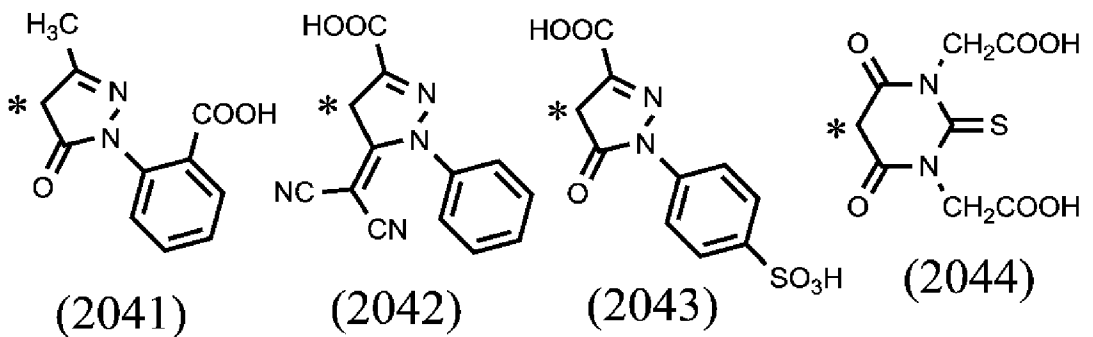
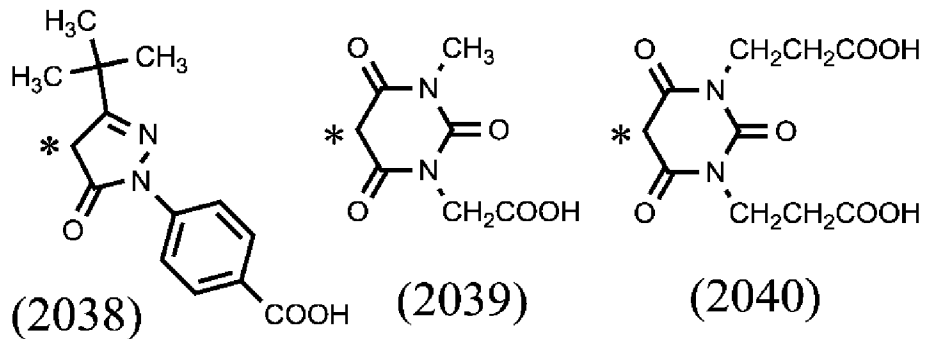
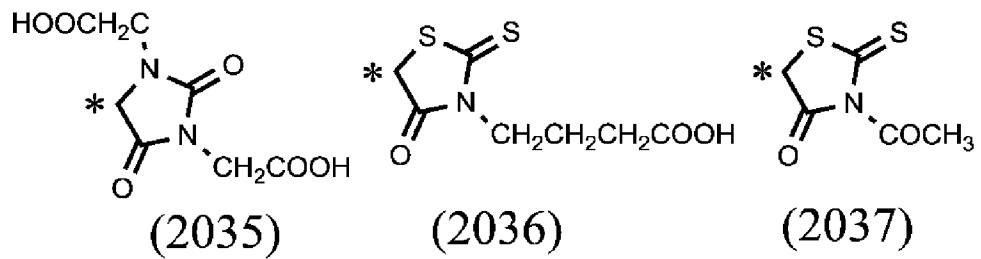
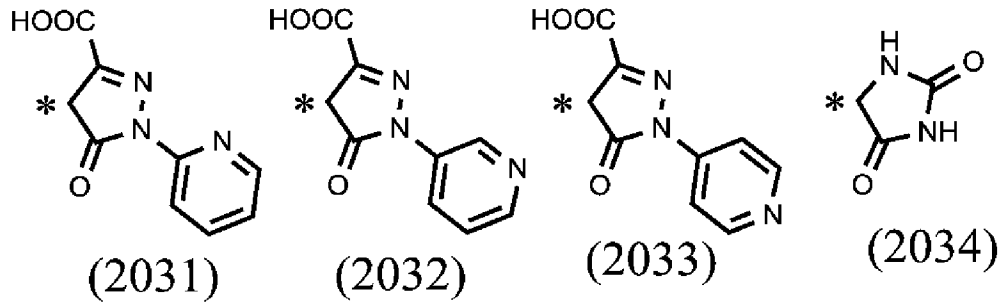
[0036]

[化11]



[0037]

[化12]



[0038] 上記式(2001)～(2044)中の*印は、式(1)において X_1 と Y_1 が結合している炭素原子を示す。

[0039] 式(1)における X_1 及び Y_1 は、下記(i)～(iii)のいずれかであることが好ましい。

(i) X_1 及び Y_1 が、それぞれ独立にカルボキシル基若しくはその塩、リン酸

基若しくはその塩、シアノ基又はアシル基であることが好ましく、それぞれ独立にカルボキシル基若しくはその塩、シアノ基又はアシル基であることがより好ましく、一方がカルボキシル基若しくはその塩で他方がカルボキシル基若しくはその塩、シアノ基又はアシル基であることが更に好ましく、一方がカルボキシル基若しくはその塩で他方がシアノ基であることが特に好ましい。

(i i) X_1 及び Y_1 の少なくとも一つ以上が、カルボキシル基、水酸基、リン酸基、スルホン酸基、及びこれらの酸性基の塩からなる群から選択される基を少なくとも一つ以上置換基として有する芳香族残基であることが好ましく、該芳香族残基が上記式(1001)～(1033)であることがより好ましい。

(i i i) X_1 と Y_1 が結合して環構造を形成することが好ましく、該環構造が上記式(2001)～(2044)であることがより好ましく、該環構造がカルボキシル基若しくはその塩を置換基として有しているものが更に好ましく、該環構造が式(2007)又は(2012)であることが特に好ましく、式(2007)であることが極めて好ましい。

上記(i)～(i i i)の中でも、(i)であることが最も好ましい。

[0040] 式(1)における Z_1 、 Z_2 及び Z_3 は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は NR_{11} を表し、 R_{11} は水素原子、芳香族残基又は脂肪族炭化水素残基を表す。

R_{11} が表す芳香族残基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

R_{11} が表す脂肪族炭化水素残基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べた脂肪族炭化水素残基と同じものが挙げられる。

R_{11} が表す芳香族残基及び脂肪族炭化水素残基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

[0041] 式(1)における m 、 j 及び k の少なくとも一つが2以上で、 Z_1 、 Z_2 及び Z_3 のいずれかが複数存在する場合、それぞれの Z_1 、 Z_2 及び Z_3 は互いに同じか又は異なってもよい。

式(1)における Z_1 、 Z_2 及び Z_3 としては、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であることが好ましく、硫黄原子であることがより好ましい。

[0042] A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 は、それぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基又はアシル基を表す。

A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 が表す芳香族残基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基と同じものが挙げられる。

A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 が表す脂肪族炭化水素残基、ハロゲン原子、アミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基及びアシル基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 が表す芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、アミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基及びアシル基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

[0043] 式(1)における l 及び n の少なくとも一つ以上が2以上で A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 のいずれかが複数存在する場合には、それぞれの A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 は互いに同じか又は異なってもよい。

l が0以外の場合、 A_1 、 A_2 及び A_3 の中から選ばれる少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。

A_1 、 A_2 及び A_3 の少なくとも2つが形成する環としては、不飽和炭化水素環又は複素環等が挙げられる。

上記不飽和炭化水素環の例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、インデン、アズレン、フルオレン、シクロブテン、シクロヘキセン、シクロペンテン、シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン等が挙げられ、複素環の例としては、ピラン、ピリジン、ピラジン、ピペリジン、インドリン、オキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、インドール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、キノリン、カルバゾール、ベンゾピラン等が挙げられる。これらの中でも、ベンゼン、シクロブテン、シクロペンテン及びシクロヘキセンが好ましい。

これら不飽和炭化水素環及び複素環等は置換基を有してもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

[0044] A_1 、 A_2 及び A_3 の中から選ばれる少なくとも2つにより形成する複素環が、カルボニル基、チオカルボニル基等の置換基を有する場合には、これらの置換基は環状ケトン又は環状チオケトンなどであってもよく、これらの環は更に置換基を有してもよい。その場合の置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

式(1)における A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 としては、それぞれ独立に水素原子又は脂肪族炭化水素残基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0045] 式(1)における A_4 は、水素原子、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アルコキシ基、アミド基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。

A_4 が表す脂肪族炭化水素残基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミド基、アルコキシカルボニル基及びアシル基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

A_4 が表す脂肪族炭化水素残基、アルコキシ基、アミド基、アルコキシカル

ボニル基及びアシル基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式（１）の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

m が２以上で A_4 が複数存在する場合には、それぞれの A_4 は互いに同じか又は異なってもよい。

式（１）における A_4 としては、水素原子又は脂肪族炭化水素残基であることが好ましく、水素原子又は炭素数１～８の直鎖アルキル基であることがより好ましい。

[0046] 式（１）における A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} は、それぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。

A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} が表す脂肪族炭化水素残基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基及びアシル基としては、式（１）の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} が表す脂肪族炭化水素残基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基及びアシル基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式（１）の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

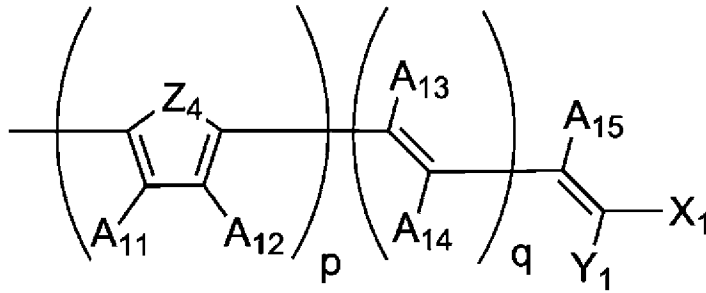
式（１）における j 及び k の少なくとも一つが２以上で A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} のいずれかが複数存在する場合には、それぞれの A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} は互いに同じか又は異なってもよい。

式（１）における A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} としては、それぞれ独立に水素原子又は脂肪族炭化水素残基であることが好ましく、水素原子又は炭素数１～８の直鎖アルキル基であることがより好ましい。

[0047] 前述の通り、式（１）における R_1 は、下記式（３００２）

[0048]

[化13]



(3002)

[0049] で示される基を表す。

式(3002)における p は0乃至3の整数を表し、1乃至3であることが好ましく、1乃至2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。また、 p と前述の j が同じ整数であることが特に好ましい。

式(3002)における q は0乃至6の整数を表し、0であることが好ましい。また、 q と前述の l が同じ整数であることが特に好ましい。

即ち、 p と前述の j が同じ整数であり、かつ q と前述の l が同じ整数であることが最も好ましい。

式(3002)における X_1 及び Y_1 は、式(1)における X_1 及び Y_1 と同じ意味を表し、

これらの定義や好ましいものは、式(1)における X_1 及び Y_1 と同様である。

[0050] 式(3002)における Z_4 は酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は NR_{12} を表し、 R_{12} は水素原子、芳香族残基又は脂肪族炭化水素残基を表す。 R_{12} が表す芳香族残基及び脂肪族炭化水素残基の定義や好ましいものは、式(1)の R_{11} の項で述べたものと同様であり、 Z_4 の定義や好ましいものは、式(1)の Z_1 、 Z_2 及び Z_3 の項で述べたものと同様である。

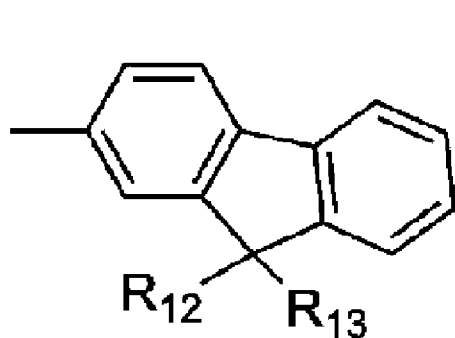
式(3002)における A_{11} 及び A_{12} は、それぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表し、これらの定義や好ましいものは、式(1)の A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} の項で述べたものと同様である。

式(3002)における A_{13} 、 A_{14} 及び A_{15} は、それぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基又はアシル基を表し、これらの定義や好ましいものは、式(1)の A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 の項で述べたものと同様である。

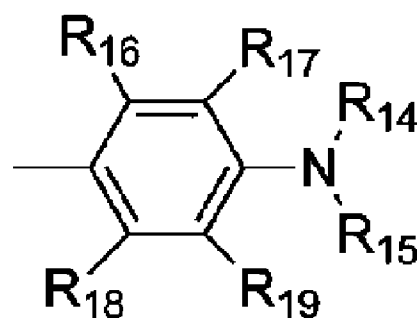
m が2以上で R_1 が複数存在する場合には、それぞれの R_1 は互いに同じか又は異なってもよい。

式(1)における R_2 は、下記式(3001)又は(3003)

[0051] [化14]



(3001)



(3003)

[0052] で示される基、水素原子或いは脂肪族炭化水素基を表し、上記式(3001)又は(3003)で示される基が好ましく、上記式(3003)で示される基がより好ましい。

式(3001)又は(3003)中、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} はそれぞれ独立に水素原子、芳香族残基又は脂肪族炭化水素残基を表す。式(3003)中、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} はそれぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、アシル基、アミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はフェニルスルホニル基を表す。

R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} が表す芳香族残基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} が表す脂肪族炭化水素残基としては、式(1)の X_1

及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べた脂肪族炭化水素残基と同じものが挙げられる。

[0053] R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} が表す芳香族残基及び脂肪族炭化水素残基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

式(3001)における R_{12} 及び R_{13} は、それぞれ独立に水素原子又は脂肪族炭化水素残基であることが好ましく、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1~18のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1~8のアルキル基であることが更に好ましく、炭素数1~8の直鎖アルキル基であることが特に好ましい。

式(3003)における R_{14} 及び R_{15} は、少なくとも何れか一方が、芳香族残基であることが好ましく、両方が、芳香族残基であることがより好ましい。特に、 R_{14} 及び R_{15} の少なくとも1つがフェニル基又は式(3001)で示される基であることが好ましく、 R_{14} 及び R_{15} の両方がフェニル基又は式(3001)で示される基であることがより好ましく、両者が同一のフェニル基又は同一の式(3001)で表される基であることが更に好ましく、両者が同一の式(3001)で表される基であることが特に好ましい。尚、 R_{14} 及び R_{15} が表す式(3001)で表される基中の R_{12} 及び R_{13} は前記と同様であり、また好ましいものも前記と同様である。

[0054] R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} が表す芳香族残基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} が表す脂肪族炭化水素残基、アシル基、アミド基、アルコキシ基及びアルコキシカルボニル基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} が表す芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、アシル基、アミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基及びフェニルスルホニル基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1

が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

式(3003)における R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} としては、それぞれ独立に水素原子又はアルコキシ基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～4のアルコキシ基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

[0055] 式(3001)で示される基としては、 R_{12} 及び R_{13} が水素原子又は炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、 R_{12} 及び R_{13} が炭素数1～8のアルキル基であることがより好ましい。

式(3003)で示される基としては、 R_{14} 及び R_{15} の少なくとも1つ、好ましくは両方が式(3001)で示される基であって、該式(3001)中の R_{12} 及び R_{13} が水素原子又は炭素数1～8のアルキル基であり、 R_{16} 乃至 R_{19} がそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4のアルコキシ基である基が好ましく、 R_{14} 及び R_{15} が式(3001)で示される基であって、 R_{16} 乃至 R_{19} が水素原子である基がより好ましい。

[0056] R_2 が表す脂肪族炭化水素残基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べた脂肪族炭化水素残基と同じものが挙げられる。

n が0以外の場合、 A_5 、 A_6 及び R_2 から選ばれる少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。

A_5 、 A_6 及び R_2 が形成する環は置換基を有していてもよく、該置換基としては、式(1)の X_1 及び Y_1 が表す芳香族残基が有していてもよい置換基の項で述べたものと同じものが挙げられる。

[0057] 式(1)における R_2 としては、式(3001)で表され、 R_{12} 及び R_{13} が水素原子又は炭素数1～8のアルキル基である基であるか、或いは式(3003)で表され、 R_{14} 及び R_{15} が式(3001)で表される基であって、該式(3001)における R_{12} 及び R_{13} が水素原子又は炭素数1～8のアルキル基であり、 R_{16} 乃至 R_{19} がそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4のアルコキシ

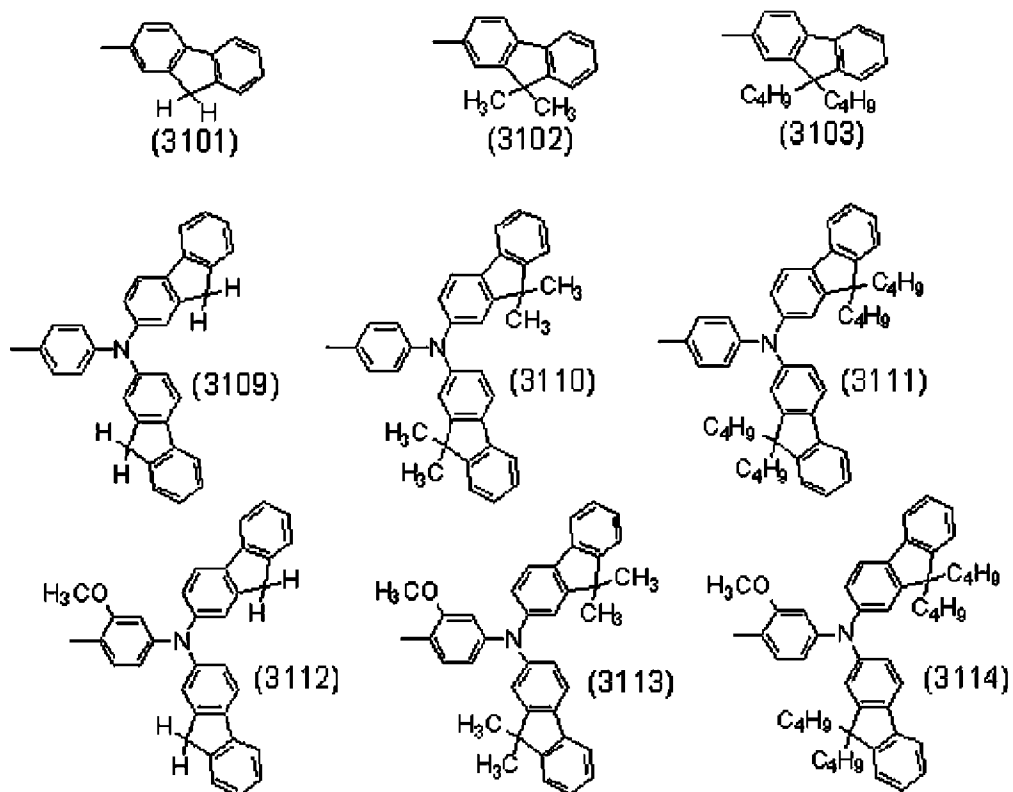
基である基がより好ましい。

式(3003)で表され、 R_{14} 及び R_{15} が式(3001)で表される基であって、該式(3001)における R_{12} 及び R_{13} が水素原子又は炭素数1~5のアルキル基である基であり、 R_{16} 乃至 R_{19} がそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~3のアルコキシ基である基が更に好ましい。

より具体的には、式(3001)で示される基としては、下記式(3101)~(3103)のいずれかで表される基であることが好ましく、下記式(3102)又は(3103)で表される基であることがより好ましく、下記式(3103)で表される基であることが更に好ましい。

式(3003)で示される基としては、下記式(3109)~(3114)のいずれかで表される基であることが好ましく、下記式(3110)、(3111)、(3113)又は(3114)で表される基であることがより好ましく、下記式(3111)又は(3114)で表される基であることが更に好ましく、下記式(3111)で表される基であることが特に好ましい。

[0058] [化15]



- [0059] 式(1)で表されるメチン系色素がカルボキシル基、リン酸基、ヒドロキシル基及びスルホン酸基等の酸性基を置換基として有する場合は、それぞれ塩を形成してもよい。塩としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属などの塩、又は例えばテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム、ピペラジニウム、ピペリジニウムなどの4級アンモニウムのような有機塩基との塩を挙げることができる。
- [0060] 式(1)で表されるメチン系色素は、シス体、トランス体、ラセミ体等の構造異性体を取り得るが、特に限定されず、いずれの異性体も本発明における光増感用色素として良好に使用しうるものである。
- [0061] 式(1)及び式(3002)における m 、 l 、 n 、 j 、 k 、 p 、 q 、 X_1 、 Y_1 、 $Z_1\sim Z_4$ 、 $A_1\sim A_{15}$ 及び $R_1\sim R_2$ の好ましい組合せは、上記の m 、 l 、 n 、 j 、 k 、 p 、 q 、 X_1 、 Y_1 、 $Z_1\sim Z_4$ 、 $A_1\sim A_{15}$ 及び $R_1\sim R_2$ のそれぞれにおいて好ましいとされるもの同士の組み合わせであり、より好ましい組み合わせは以下の通りである。
- すなわち、好ましい組み合わせとしては、 m が1乃至3であり、 l 、 n 及び q が0であり、 j が1乃至3であり、 k が1乃至2であり、 p が1乃至3であり、 $Z_1\sim Z_4$ がそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、アミノ基、 N -メチルアミノ基又は N -フェニルアミノ基であり、 R_2 が上記式(3109)～(3114)のいずれかで表される基であり、式(1)の X_1 及び Y_1 がそれぞれ独立にカルボキシル基、リン酸基、シアノ基又はアシル基であるか、 X_1 及び Y_1 の一方が上記式(1001)～(1033)で示される基であり、他方が水素原子又はシアノ基であるか、もしくは X_1 及び Y_1 で環を形成し、その環は上記式(2001)～(2044)で示される基よりなる群から選択される基であり、式(3002)の X_1 及び Y_1 がそれぞれ独立にカルボキシル基、リン酸基、シアノ基又はアシル基であるか、 X_1 及び Y_1 の一方が上記式(1001)～(1033)で示される基であり、他方が水素原子又はシアノ基であるか、もしくは X_1 及び Y_1 で環を形成し、その環は上記式(20

01) ~ (2044) で示される基よりなる群から選択される基であり、 A_1 ~ A_{15} がそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、シアノ基又は炭素数 1 ~ 36 のアルキル基のいずれかである。

[0062] 特に好ましい組み合わせとしては、 m が 1 乃至 3 であり、 l 、 n 及び q が 0 であり、 j 及び p が 1 乃至 3 であり、 k が 1 乃至 2 であり、 Z_1 ~ Z_4 がそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であり、 R_2 が上記式 (3111) 又は (3114) のいずれかで表される基であり、式 (1) の X_1 及び Y_1 の一方がカルボキシル基でかつ他方がカルボキシル基、シアノ基又はアシル基であるか、又は X_1 及び Y_1 が結合して形成する環が上記式 (2007) で表される基であり、式 (3002) の X_1 及び Y_1 の一方がカルボキシル基でかつ他方がカルボキシル基、シアノ基又はアシル基であるか、又は X_1 及び Y_1 が結合して形成する環が上記式 (2007) で表される基であり、 A_1 ~ A_{15} がそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、シアノ基又は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基のいずれかである。

最も好ましい組み合わせとしては、 m が 1 乃至 2 であり、 l 、 n 及び q が 0 であり、 j 、 p 及び k が 1 であり、 Z_1 ~ Z_4 が硫黄原子であり、 R_2 が上記式 (3111) で表される基であり、式 (1) の X_1 及び Y_1 の一方がカルボキシル基でかつ他方がシアノ基であるか、又は X_1 及び Y_1 が結合して形成する環が上記式 (2007) で表される基であり、式 (3002) の X_1 及び Y_1 の一方がカルボキシル基でかつ他方がシアノ基であるか、又は X_1 及び Y_1 が結合して形成する環が上記式 (2007) で表される基であり、 A_1 ~ A_{15} が水素原子である。

[0063] 上記式 (1001) ~ (1017)、(1019) 及び (1020) に示されるように、窒素原子の陽電荷を中和するための対イオンは分子間又は分子内のいずれで形成してもよい。分子間の好ましい対イオンとしてはヨウ素、過塩素酸、ピストリフルオロメチルスルホンイミド、トリストリフルオロメチルスルホニルメタン、6フッ化アンチモン酸、テトラフルオロホウ酸などの各アニオンが挙げられる。また分子内の好ましい対イオンとしては陽電

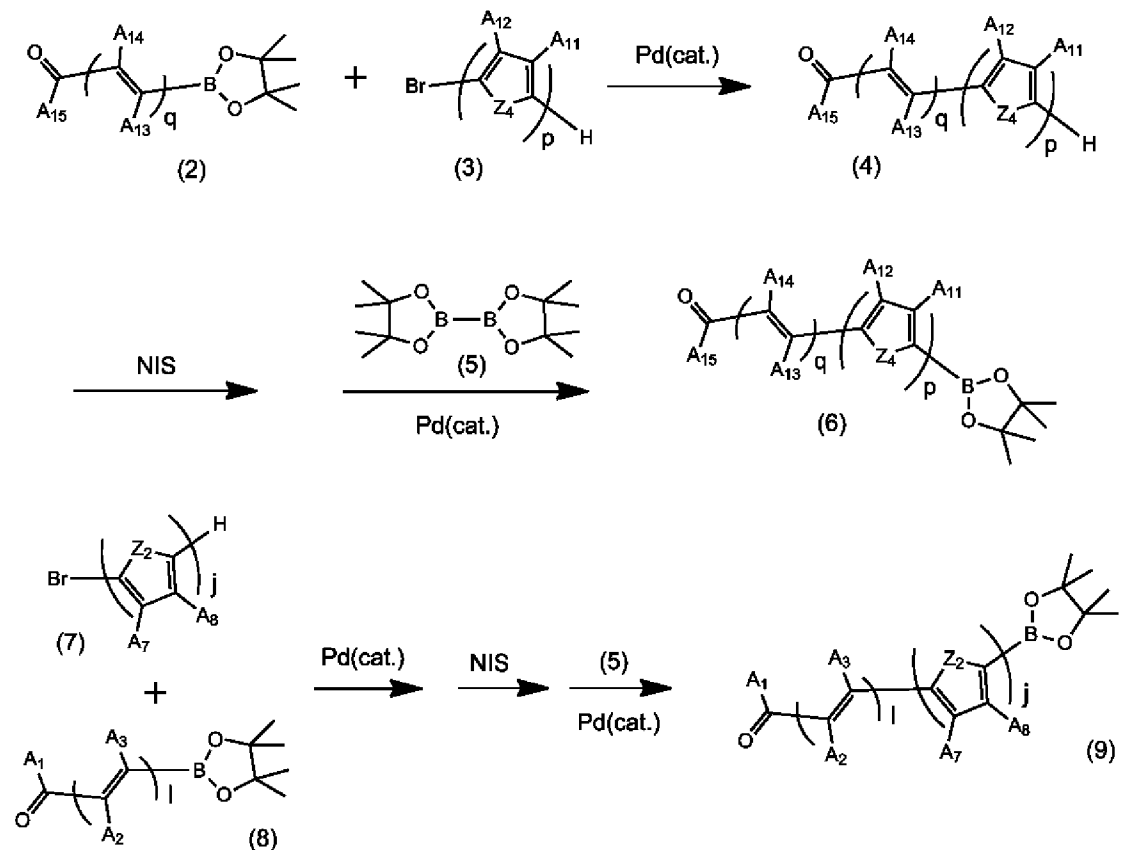
荷を有する窒素原子に結合した酢酸-2-イル、プロピオン酸-3-イル、スルホエタン-2-イルの各アニオンなどが挙げられる。

[0064] 前記式(1)で表される化合物は、例えば、以下に示す反応式によって製造できるが、本発明はこれらの合成法に限定されるものではない。

式(2)で表される化合物と式(3)で表されるボロン酸類との反応により式(4)で表される化合物を得る。次いで式(4)で表される化合物を、N-ヨードこはく酸イミドで処理し、更に式(5)で表されるボロン酸類と反応させて式(6)で表される化合物を得る。

他方、前記の式(2)で表される化合物と式(3)で表される化合物を用いて式(6)で表される化合物を得たのと同様の手法で、式(7)で表される化合物と式(8)で表される化合物を用いて式(9)で表される化合物を得る。

[0065] [化16]

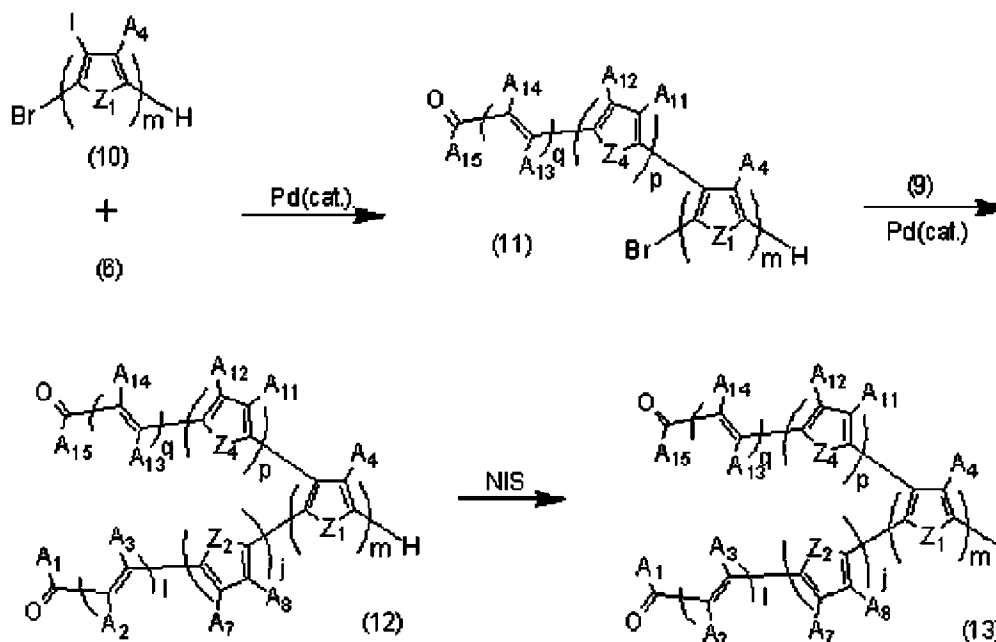


[0066] 前記で得た式(6)で表される化合物と式(10)で表される化合物との

反応により得られる式(11)で表される化合物に、更に前記で得た式(9)で表される化合物を反応させて式(12)で表される化合物を得る。尚、ここでは式(10)で表される化合物に、先ず式(6)で表される化合物を反応させ、次いで式(9)で表される化合物を反応させる手法を記載したが、式(10)で表される化合物中のハロゲン原子の組合せの異なる化合物を用いることにより、先に式(9)で表される化合物を反応させ、次いで式(6)で表される化合物を反応させることも出来る。また、式(6)で表される化合物と式(9)で表される化合物が同一の場合には、式(10)で表される化合物中のハロゲン原子が同一の化合物を用いて、式(6)で表される化合物と式(9)で表される化合物を同時に反応させることも出来る。

次いで、式(12)で表される化合物を、N-ヨードコハク酸イミドで処理することにより、式(13)で表される化合物を得る。

[0067] [化17]



[0068] 式(14)で表される化合物と前記で得た式(13)で表される化合物との反応により

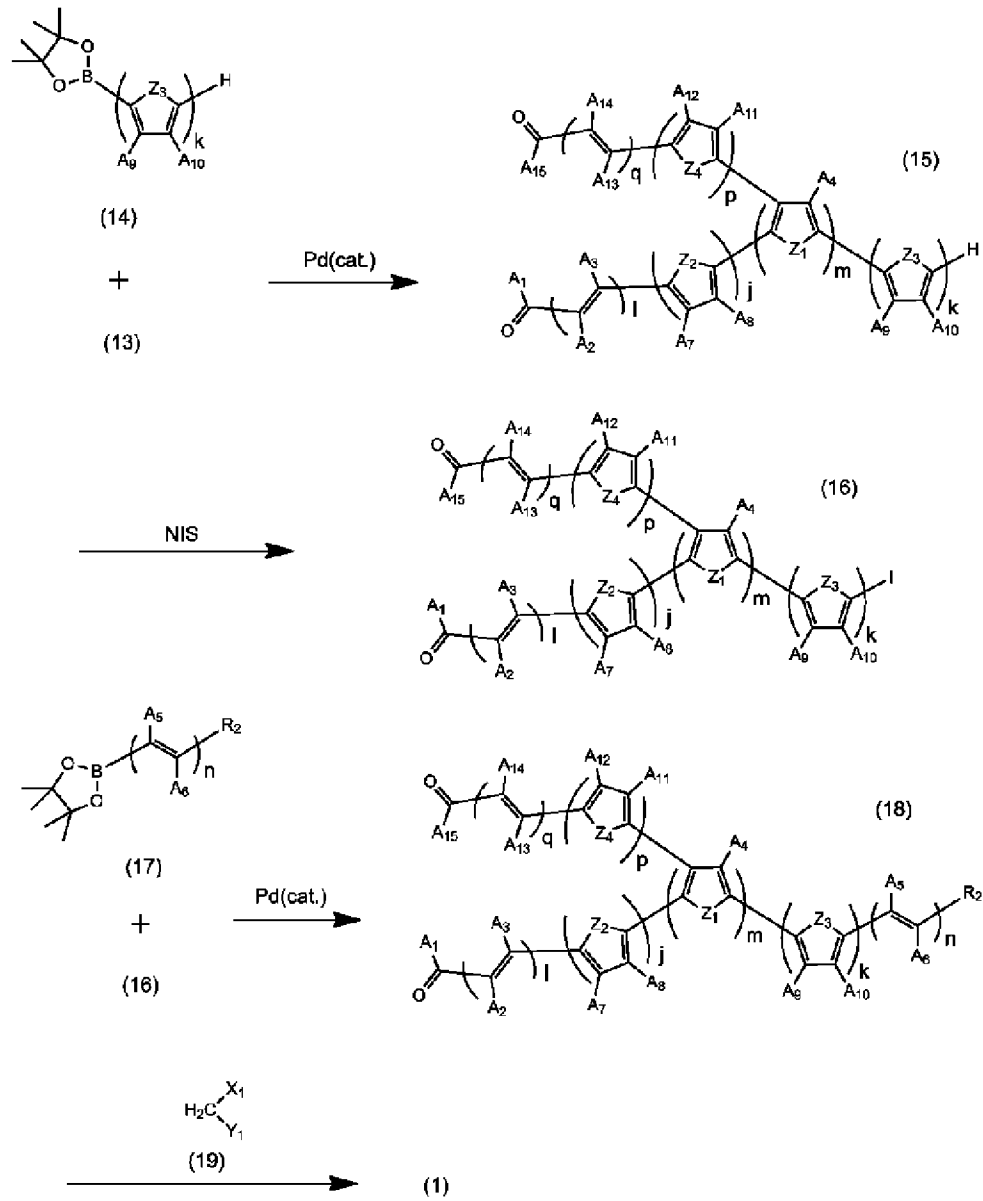
式(15)で表される化合物を得る。次いで式(15)で表される化合物を、N-ヨードコハク酸イミドで処理して式(16)で表される化合物を得る。

前記で得た式(16)で表される化合物と式(17)で表される化合物との反応により式(18)で表される化合物を得る。最後に式(18)で表される化合物に、式(19)で表される活性メチレンを有する化合物を、必要であれば苛性ソーダ、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピペリジン、ピペラジン、ジアザビスクロウンデンなどの塩基性触媒の存在下、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類やジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒やトルエン、無水酢酸、アセトニトリルなどの溶媒中、20℃乃至180℃好ましくは50℃乃至150℃で縮合することにより本発明の式(1)で表される化合物(色素)が得られる。

尚、上記反応において、式(19)で表される活性メチレンを有する化合物がエステル基を有する場合、縮合反応後、加水分解等を行うことによりカルボン酸体を得ることも可能である。

[0069]

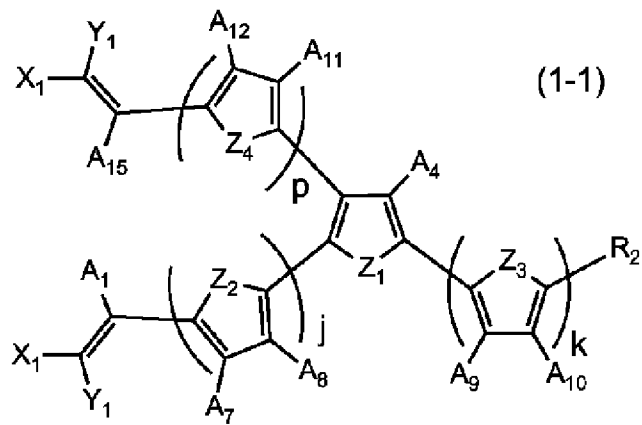
[化18]



[0070] 式(1-1)で表されるメチン系色素(式(1)におけるl及びnが0、mが1であり、式(3002)におけるqが0であるメチン系色素)の具体例を、表1~表7に示す。各表において、Phはフェニル基を意味する。(2001)~(2044)と表記したものは、X₁とY₁が結合して形成する環を表したものであり、上記式(2001)~(2044)に対応する。また、(3101)~(3114)と表記したものは、上記式(3101)~(3114)に対応する。

[0071]

[化19]



[0072]

[表1]

表1 式(1-1)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	i	k	p	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
1	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
2	1	1	1	COOLi	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
3	1	1	1	COONa	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
4	1	1	1	COOK	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
5	1	1	1	COOH	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
6	1	1	1	COOH	COCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
7	1	1	1	PO(OH) ₂	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
8	1	1	1	(2001)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
9	1	1	1	(2002)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
10	1	1	1	(2003)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
11	1	1	1	(2004)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
12	1	1	1	(2005)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
13	1	1	1	(2006)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
14	1	1	1	(2007)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
15	1	1	1	(2008)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
16	1	1	1	(2009)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
17	1	1	1	(2010)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
18	1	1	1	(2011)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
19	1	1	1	(2012)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
20	1	1	1	(2013)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
21	1	1	1	(2014)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
22	1	1	1	(2015)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
23	1	1	1	(2016)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
24	1	1	1	(2017)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
25	1	1	1	(2018)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
26	1	1	1	(2019)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
27	1	1	1	(2020)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
28	1	1	1	(2021)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
29	1	1	1	(2022)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
30	1	1	1	(2023)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
31	1	1	1	(2024)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
32	1	1	1	(2025)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
33	1	1	1	(2026)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
34	1	1	1	(2027)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
35	1	1	1	(2028)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
36	1	1	1	(2029)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
37	1	1	1	(2030)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
38	1	1	1	(2031)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
39	1	1	1	(2032)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
40	1	1	1	(2033)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
41	1	1	1	(2034)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
42	1	1	1	(2035)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
43	1	1	1	(2036)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
44	1	1	1	(2037)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
45	1	1	1	(2038)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
46	1	1	1	(2039)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
47	1	1	1	(2040)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
48	1	1	1	(2041)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
49	1	1	1	(2042)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
50	1	1	1	(2043)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
51	1	1	1	(2044)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
52	1	1	1	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	S	(311)
53	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	H	S	(311)
54	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	H	H	S	(311)
55	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₇	H	H	H	H	H	H	S	(311)
56	1	1	1	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(311)
57	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	S	(311)
58	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	C ₆ H ₁₃	H	S	(311)
59	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₇	H	H	H	H	C ₆ H ₇	H	S	(311)

[0073]

[表2]

表2 式(1-1)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	i	k	p	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
60	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	S	(311)
61	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H	H	S	(311)
62	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H	H	S	(311)
63	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H	H	S	(311)
64	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	S	(311)
65	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	S	(311)
66	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	S	(311)
67	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	S	(311)
68	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	S	(311)
69	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	S	(311)
70	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	S	(311)
71	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	S	(311)
72	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	O	(311)
73	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Se	(311)
74	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	(311)
75	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NCH ₃	(311)
76	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NC ₂ H ₅	(311)
77	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NPh	(311)
78	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3109)
79	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3110)
80	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3112)
81	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3113)
82	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3114)
83	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
84	2	1	2	COOLi	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
85	2	1	2	COONa	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
86	2	1	2	COOK	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
87	2	1	2	COOH	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
88	2	1	2	COOH	COCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
89	2	1	2	PO(OH) ₂	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
90	2	1	2	(2001)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
91	2	1	2	(2002)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
92	2	1	2	(2003)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
93	2	1	2	(2004)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
94	2	1	2	(2005)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
95	2	1	2	(2006)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
96	2	1	2	(2007)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
97	2	1	2	(2008)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
98	2	1	2	(2009)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
99	2	1	2	(2010)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
100	2	1	2	(2011)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
101	2	1	2	(2012)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
102	2	1	2	(2013)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
103	2	1	2	(2014)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
104	2	1	2	(2015)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
105	2	1	2	(2016)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
106	2	1	2	(2017)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
107	2	1	2	(2018)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
108	2	1	2	(2019)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
109	2	1	2	(2020)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
110	2	1	2	(2021)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
111	2	1	2	(2022)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
112	2	1	2	(2023)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
113	2	1	2	(2024)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
114	2	1	2	(2025)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
115	2	1	2	(2026)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
116	2	1	2	(2027)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
117	2	1	2	(2028)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
118	2	1	2	(2029)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)

[0074]

[表3]

表3 式(1-1)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	i	k	p	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
119	2	1	2		(2030)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
120	2	1	2		(2031)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
121	2	1	2		(2032)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
122	2	1	2		(2033)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
123	2	1	2		(2034)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
124	2	1	2		(2035)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
125	2	1	2		(2036)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
126	2	1	2		(2037)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
127	2	1	2		(2038)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
128	2	1	2		(2039)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
129	2	1	2		(2040)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
130	2	1	2		(2041)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
131	2	1	2		(2042)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
132	2	1	2		(2043)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
133	2	1	2		(2044)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
134	2	1	2	COOH	CN	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
135	2	1	2	COOH	CN	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
136	2	1	2	COOH	CN	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
137	2	1	2	COOH	CN	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
138	2	1	2	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(3111)
139	2	1	2	COOH	CN	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	S	(3111)
140	2	1	2	COOH	CN	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	S	(3111)
141	2	1	2	COOH	CN	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	S	(3111)
142	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	S	(3111)
143	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	H	H	S	(3111)
144	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	C ₃ H ₇	H	H	S	(3111)
145	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	C ₄ H ₉	H	H	S	(3111)
146	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	S	(3111)
147	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	S	(3111)
148	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	S	(3111)
149	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	S	(3111)
150	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	S	(3111)
151	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	S	(3111)
152	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	S	(3111)
153	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	S	(3111)
154	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	O	(3111)
155	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Se	(3111)
156	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	(3111)
157	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NCH ₃	(3111)
158	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NC ₂ H ₅	(3111)
159	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NPh	(3111)
160	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3109)
161	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3110)
162	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3112)
163	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3113)
164	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3114)
165	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
166	1	2	1	COOLi	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
167	1	2	1	COONa	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
168	1	2	1	COOK	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
169	1	2	1	COOH	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
170	1	2	1	COOH	COCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
171	1	2	1	PO(OH) ₂	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
172	1	2	1		(2001)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
173	1	2	1		(2002)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
174	1	2	1		(2003)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
175	1	2	1		(2004)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
176	1	2	1		(2005)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
177	1	2	1		(2006)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)

[0075]

[表4]

表4 式(1-1)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	i	k	p	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
178	1	2	1		(2007)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
179	1	2	1		(2008)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
180	1	2	1		(2009)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
181	1	2	1		(2010)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
182	1	2	1		(2011)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
183	1	2	1		(2012)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
184	1	2	1		(2013)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
185	1	2	1		(2014)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
186	1	2	1		(2015)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
187	1	2	1		(2016)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
188	1	2	1		(2017)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
189	1	2	1		(2018)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
190	1	2	1		(2019)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
191	1	2	1		(2020)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
192	1	2	1		(2021)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
193	1	2	1		(2022)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
194	1	2	1		(2023)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
195	1	2	1		(2024)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
196	1	2	1		(2025)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
197	1	2	1		(2026)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
198	1	2	1		(2027)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
199	1	2	1		(2028)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
200	1	2	1		(2029)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
201	1	2	1		(2030)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
202	1	2	1		(2031)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
203	1	2	1		(2032)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
204	1	2	1		(2033)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
205	1	2	1		(2034)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
206	1	2	1		(2035)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
207	1	2	1		(2036)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
208	1	2	1		(2037)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
209	1	2	1		(2038)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
210	1	2	1		(2039)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
211	1	2	1		(2040)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
212	1	2	1		(2041)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
213	1	2	1		(2042)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
214	1	2	1		(2043)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
215	1	2	1		(2044)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
216	1	2	1	COOH	CN	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
217	1	2	1	COOH	CN	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
218	1	2	1	COOH	CN	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
219	1	2	1	COOH	CN	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
220	1	2	1	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(311)
221	1	2	1	COOH	CN	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	S	(311)
222	1	2	1	COOH	CN	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	S	(311)
223	1	2	1	COOH	CN	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	S	(311)
224	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	S	(311)
225	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	H	H	S	(311)
226	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	C ₃ H ₇	H	H	S	(311)
227	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	C ₄ H ₉	H	H	S	(311)
228	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	S	(311)
229	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	S	(311)
230	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	S	(311)
231	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	S	(311)
232	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	S	(311)
233	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	S	(311)
234	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	S	(311)
235	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	S	(311)
236	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	O	(311)

[0076]

[表5]

表5 式(1-1)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	i	k	p	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
237	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Se	(311)
238	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	(311)
239	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NCH ₃	(311)
240	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NC ₂ H ₅	(311)
241	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NPh	(311)
242	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3109)
243	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3110)
244	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3112)
245	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3113)
246	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3114)
247	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
248	2	2	2	COOLi	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
249	2	2	2	COONa	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
250	2	2	2	COOK	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
251	2	2	2	COOH	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
252	2	2	2	COOH	COCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
253	2	2	2	PO(OH) ₂	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
254	2	2	2	(2001)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
255	2	2	2	(2002)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
256	2	2	2	(2003)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
257	2	2	2	(2004)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
258	2	2	2	(2005)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
259	2	2	2	(2006)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
260	2	2	2	(2007)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
261	2	2	2	(2008)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
262	2	2	2	(2009)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
263	2	2	2	(2010)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
264	2	2	2	(2011)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
265	2	2	2	(2012)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
266	2	2	2	(2013)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
267	2	2	2	(2014)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
268	2	2	2	(2015)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
269	2	2	2	(2016)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
270	2	2	2	(2017)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
271	2	2	2	(2018)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
272	2	2	2	(2019)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
273	2	2	2	(2020)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
274	2	2	2	(2021)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
275	2	2	2	(2022)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
276	2	2	2	(2023)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
277	2	2	2	(2024)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
278	2	2	2	(2025)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
279	2	2	2	(2026)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
280	2	2	2	(2027)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
281	2	2	2	(2028)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
282	2	2	2	(2029)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
283	2	2	2	(2030)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
284	2	2	2	(2031)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
285	2	2	2	(2032)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
286	2	2	2	(2033)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
287	2	2	2	(2034)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
288	2	2	2	(2035)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
289	2	2	2	(2036)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
290	2	2	2	(2037)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
291	2	2	2	(2038)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
292	2	2	2	(2039)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
293	2	2	2	(2040)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
294	2	2	2	(2041)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
295	2	2	2	(2042)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)

[0077]

[表6]

表6 式(1-1)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	i	k	p	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
296	2	2	2	(2043)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
297	2	2	2	(2044)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
298	2	2	2	COOH	CN	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
299	2	2	2	COOH	CN	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
300	2	2	2	COOH	CN	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
301	2	2	2	COOH	CN	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
302	2	2	2	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(311)
303	2	2	2	COOH	CN	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	S	(311)
304	2	2	2	COOH	CN	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	S	(311)
305	2	2	2	COOH	CN	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	S	(311)
306	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	S	(311)
307	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	H	H	S	(311)
308	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	C ₃ H ₇	H	H	S	(311)
309	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	C ₄ H ₉	H	H	S	(311)
310	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	S	(311)
311	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	S	(311)
312	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	S	(311)
313	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	S	(311)
314	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	S	(311)
315	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	S	(311)
316	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	S	(311)
317	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	S	(311)
318	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	O	(311)
319	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Se	(311)
320	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	(311)
321	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NCH ₃	(311)
322	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NC ₂ H ₅	(311)
323	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NPh	(311)
324	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3109)
325	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3110)
326	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3112)
327	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3113)
328	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3114)
329	1	1	1	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	S	(311)
330	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	S	(311)
331	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	S	(311)
332	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	S	(311)
333	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(311)
334	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	S	(311)
335	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	S	(311)
336	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	S	(311)
337	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	S	(311)
338	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	S	(311)
339	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	S	(311)
340	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	S	(311)
341	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	S	(311)
342	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	S	(311)
343	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	S	(311)
344	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	S	(311)
345	2	1	2	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	S	(311)
346	2	1	2	COOH	CN	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	S	(311)
347	2	1	2	COOH	CN	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	S	(311)
348	2	1	2	COOH	CN	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	S	(311)
349	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(311)
350	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	S	(311)
351	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	S	(311)
352	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	S	(311)
353	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	S	(311)
354	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	S	(311)

[0078]

[表7]

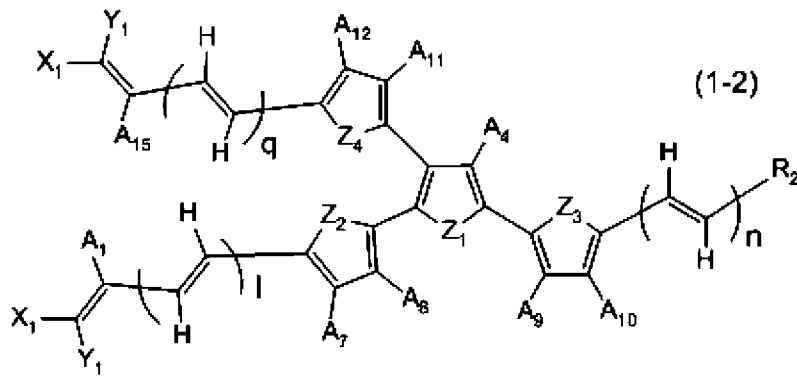
表7 式(1-1)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	i	k	p	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₃	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
355	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
356	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
357	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	S	(3111)
358	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	S	(3111)
359	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	H	S	(3111)
360	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₇	H	H	H	S	(3111)
361	1	2	1	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
362	1	2	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
363	1	2	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
364	1	2	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
365	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	S	(3111)
366	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	S	(3111)
367	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	S	(3111)
368	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₇	H	H	S	(3111)
369	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
370	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
371	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
372	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
373	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	S	(3111)
374	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	S	(3111)
375	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	H	S	(3111)
376	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₇	H	H	H	S	(3111)
377	2	2	2	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
378	2	2	2	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
379	2	2	2	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
380	2	2	2	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
381	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	S	(3111)
382	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	S	(3111)
383	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	S	(3111)
384	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₇	H	H	S	(3111)
385	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
386	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
387	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
388	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
389	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	S	(3111)
390	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	S	(3111)
391	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	H	S	(3111)
392	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₇	H	H	H	S	(3111)

[0079] 下記式(1-2)で表されるメチン系色素(式(1)におけるj、m及びkが1であり、式(3002)におけるpが1であり、A₂、A₃、A₅、A₆、A₁₃及びA₁₄が水素原子であるメチン系色素)の具体例を、表8~表12に示す。各表において、Phはフェニル基を意味する。(2001)~(2044)と表記した置換基は、X₁とY₁が結合して形成する環を表し、上記式(2001)~(2044)に対応する。また、(3101)~(3114)と表記したものは、上記式(3101)~(3114)に対応する。

[0080]

[化20]



[0081]

[表8]

表8 式(1-2)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	i	n	q	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
393	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
394	1	1	1	COOLi	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
395	1	1	1	COONa	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
396	1	1	1	COOK	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
397	1	1	1	COOH	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
398	1	1	1	COOH	COCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
399	1	1	1	PO(OH) ₂	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
400	1	1	1	(2001)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
401	1	1	1	(2002)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
402	1	1	1	(2003)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
403	1	1	1	(2004)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
404	1	1	1	(2005)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
405	1	1	1	(2006)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
406	1	1	1	(2007)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
407	1	1	1	(2008)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
408	1	1	1	(2009)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
409	1	1	1	(2010)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
410	1	1	1	(2011)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
411	1	1	1	(2012)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
412	1	1	1	(2013)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
413	1	1	1	(2014)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
414	1	1	1	(2015)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
415	1	1	1	(2016)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
416	1	1	1	(2017)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
417	1	1	1	(2018)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
418	1	1	1	(2019)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
419	1	1	1	(2020)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
420	1	1	1	(2021)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
421	1	1	1	(2022)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
422	1	1	1	(2023)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
423	1	1	1	(2024)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
424	1	1	1	(2025)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
425	1	1	1	(2026)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
426	1	1	1	(2027)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
427	1	1	1	(2028)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
428	1	1	1	(2029)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
429	1	1	1	(2030)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
430	1	1	1	(2031)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
431	1	1	1	(2032)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
432	1	1	1	(2033)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
433	1	1	1	(2034)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
434	1	1	1	(2035)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
435	1	1	1	(2036)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
436	1	1	1	(2037)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
437	1	1	1	(2038)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
438	1	1	1	(2039)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
439	1	1	1	(2040)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
440	1	1	1	(2041)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
441	1	1	1	(2042)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
442	1	1	1	(2043)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
443	1	1	1	(2044)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
444	1	1	1	COOH	CN	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
445	1	1	1	COOH	CN	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
446	1	1	1	COOH	CN	H	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
447	1	1	1	COOH	CN	H	C ₆ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
448	1	1	1	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(311)
449	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	S	(311)
450	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	C ₆ H ₁₃	H	S	(311)
451	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₇	H	H	H	H	C ₆ H ₇	H	S	(311)

[0082]

[表9]

表9 式(1-2)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	l	n	q	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
452	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	S	(311)
453	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H	H	S	(311)
454	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H	H	S	(311)
455	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H	H	S	(311)
456	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	S	(311)
457	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	S	(311)
458	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	S	(311)
459	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	S	(311)
460	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	S	(311)
461	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	S	(311)
462	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	S	(311)
463	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	S	(311)
464	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	O	(311)
465	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Se	(311)
466	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	(311)
467	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NCH ₃	(311)
468	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NC ₂ H ₅	(311)
469	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NPh	(311)
470	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3109)
471	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3110)
472	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3112)
473	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3113)
474	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3114)
475	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
476	2	1	2	COOLi	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
477	2	1	2	COONa	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
478	2	1	2	COOK	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
479	2	1	2	COOH	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
480	2	1	2	COOH	COCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
481	2	1	2	PO(OH) ₂	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
482	2	1	2	(2001)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
483	2	1	2	(2002)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
484	2	1	2	(2003)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
485	2	1	2	(2004)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
486	2	1	2	(2005)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
487	2	1	2	(2006)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
488	2	1	2	(2007)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
489	2	1	2	(2008)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
490	2	1	2	(2009)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
491	2	1	2	(2010)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
492	2	1	2	(2011)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
493	2	1	2	(2012)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
494	2	1	2	(2013)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
495	2	1	2	(2014)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
496	2	1	2	(2015)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
497	2	1	2	(2016)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
498	2	1	2	(2017)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
499	2	1	2	(2018)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
500	2	1	2	(2019)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
501	2	1	2	(2020)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
502	2	1	2	(2021)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
503	2	1	2	(2022)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
504	2	1	2	(2023)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
505	2	1	2	(2024)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
506	2	1	2	(2025)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
507	2	1	2	(2026)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
508	2	1	2	(2027)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
509	2	1	2	(2028)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
510	2	1	2	(2029)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)

[0083]

[表10]

表10 式(1-2)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	i	n	q	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
511	2	1	2		(2030)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
512	2	1	2		(2031)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
513	2	1	2		(2032)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
514	2	1	2		(2033)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
515	2	1	2		(2034)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
516	2	1	2		(2035)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
517	2	1	2		(2036)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
518	2	1	2		(2037)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
519	2	1	2		(2038)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
520	2	1	2		(2039)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
521	2	1	2		(2040)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
522	2	1	2		(2041)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
523	2	1	2		(2042)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
524	2	1	2		(2043)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
525	2	1	2		(2044)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
526	2	1	2	COOH	CN	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
527	2	1	2	COOH	CN	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
528	2	1	2	COOH	CN	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
529	2	1	2	COOH	CN	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
530	2	1	2	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(3111)
531	2	1	2	COOH	CN	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	S	(3111)
532	2	1	2	COOH	CN	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	S	(3111)
533	2	1	2	COOH	CN	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	S	(3111)
534	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	S	(3111)
535	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	H	H	S	(3111)
536	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	C ₃ H ₇	H	H	S	(3111)
537	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	C ₄ H ₉	H	H	S	(3111)
538	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	S	(3111)
539	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	S	(3111)
540	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	S	(3111)
541	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	S	(3111)
542	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	S	(3111)
543	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	S	(3111)
544	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	S	(3111)
545	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	S	(3111)
546	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	O	(3111)
547	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Se	(3111)
548	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	(3111)
549	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NCH ₃	(3111)
550	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NC ₂ H ₅	(3111)
551	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NPh	(3111)
552	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3109)
553	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3110)
554	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3112)
555	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3113)
556	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3114)
557	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
558	1	2	1	COOLi	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
559	1	2	1	COONa	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
560	1	2	1	COOK	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
561	1	2	1	COOH	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
562	1	2	1	COOH	COCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
563	1	2	1	PO(OH) ₂	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
564	1	2	1		(2001)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
565	1	2	1		(2002)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
566	1	2	1		(2003)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
567	1	2	1		(2004)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
568	1	2	1		(2005)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)
569	1	2	1		(2006)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3111)

[0084]

[表11]

表11 式(1-2)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	l	n	q	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
570	1	2	1		(2007)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
571	1	2	1		(2008)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
572	1	2	1		(2009)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
573	1	2	1		(2010)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
574	1	2	1		(2011)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
575	1	2	1		(2012)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
576	1	2	1		(2013)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
577	1	2	1		(2014)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
578	1	2	1		(2015)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
579	1	2	1		(2016)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
580	1	2	1		(2017)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
581	1	2	1		(2018)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
582	1	2	1		(2019)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
583	1	2	1		(2020)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
584	1	2	1		(2021)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
585	1	2	1		(2022)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
586	1	2	1		(2023)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
587	1	2	1		(2024)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
588	1	2	1		(2025)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
589	1	2	1		(2026)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
590	1	2	1		(2027)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
591	1	2	1		(2028)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
592	1	2	1		(2029)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
593	1	2	1		(2030)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
594	1	2	1		(2031)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
595	1	2	1		(2032)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
596	1	2	1		(2033)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
597	1	2	1		(2034)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
598	1	2	1		(2035)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
599	1	2	1		(2036)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
600	1	2	1		(2037)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
601	1	2	1		(2038)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
602	1	2	1		(2039)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
603	1	2	1		(2040)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
604	1	2	1		(2041)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
605	1	2	1		(2042)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
606	1	2	1		(2043)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
607	1	2	1		(2044)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
608	1	2	1	COOH	CN	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
609	1	2	1	COOH	CN	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
610	1	2	1	COOH	CN	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
611	1	2	1	COOH	CN	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
612	1	2	1	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(311)
613	1	2	1	COOH	CN	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	S	(311)
614	1	2	1	COOH	CN	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	S	(311)
615	1	2	1	COOH	CN	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	S	(311)
616	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	S	(311)
617	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	H	H	S	(311)
618	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	C ₃ H ₇	H	H	S	(311)
619	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	C ₄ H ₉	H	H	S	(311)
620	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	S	(311)
621	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	S	(311)
622	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	S	(311)
623	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	S	(311)
624	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	S	(311)
625	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	S	(311)
626	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	S	(311)
627	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	S	(311)
628	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	O	(311)

[0085]

[表12]

表12 式(1-2)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	l	n	q	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
629	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Se	(311)
630	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	(311)
631	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NCH ₃	(311)
632	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NC ₂ H ₅	(311)
633	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NPh	(311)
634	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3109)
635	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3110)
636	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3112)
637	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3113)
638	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3114)
639	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
640	2	2	2	COOLi	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
641	2	2	2	COONa	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
642	2	2	2	COOK	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
643	2	2	2	COOH	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
644	2	2	2	COOH	COCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
645	2	2	2	PO(OH) ₂	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
646	2	2	2	(2001)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
647	2	2	2	(2002)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
648	2	2	2	(2003)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
649	2	2	2	(2004)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
650	2	2	2	(2005)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
651	2	2	2	(2006)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
652	2	2	2	(2007)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
653	2	2	2	(2008)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
654	2	2	2	(2009)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
655	2	2	2	(2010)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
656	2	2	2	(2011)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
657	2	2	2	(2012)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
658	2	2	2	(2013)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
659	2	2	2	(2014)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
660	2	2	2	(2015)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
661	2	2	2	(2016)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
662	2	2	2	(2017)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
663	2	2	2	(2018)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
664	2	2	2	(2019)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
665	2	2	2	(2020)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
666	2	2	2	(2021)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
667	2	2	2	(2022)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
668	2	2	2	(2023)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
669	2	2	2	(2024)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
670	2	2	2	(2025)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
671	2	2	2	(2026)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
672	2	2	2	(2027)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
673	2	2	2	(2028)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
674	2	2	2	(2029)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
675	2	2	2	(2030)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
676	2	2	2	(2031)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
677	2	2	2	(2032)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
678	2	2	2	(2033)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
679	2	2	2	(2034)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
680	2	2	2	(2035)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
681	2	2	2	(2036)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
682	2	2	2	(2037)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
683	2	2	2	(2038)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
684	2	2	2	(2039)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
685	2	2	2	(2040)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
686	2	2	2	(2041)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
687	2	2	2	(2042)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)

[0086]

[表13]

表13 式(1-2)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	l	n	q	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₂
688	2	2	2	(2043)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
689	2	2	2	(2044)		H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
690	2	2	2	COOH	CN	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
691	2	2	2	COOH	CN	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
692	2	2	2	COOH	CN	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
693	2	2	2	COOH	CN	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	H	S	(311)
694	2	2	2	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(311)
695	2	2	2	COOH	CN	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	S	(311)
696	2	2	2	COOH	CN	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	S	(311)
697	2	2	2	COOH	CN	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	S	(311)
698	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	S	(311)
699	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	H	H	S	(311)
700	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	C ₃ H ₇	H	H	S	(311)
701	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	C ₄ H ₉	H	H	S	(311)
702	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	S	(311)
703	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	S	(311)
704	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	S	(311)
705	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	S	(311)
706	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	S	(311)
707	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	S	(311)
708	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	S	(311)
709	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	S	(311)
710	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	O	(311)
711	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Se	(311)
712	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NH	(311)
713	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NCH ₃	(311)
714	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NC ₂ H ₅	(311)
715	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	NPh	(311)
716	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3109)
717	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3110)
718	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3112)
719	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3113)
720	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S	(3114)
721	1	1	1	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	S	(311)
722	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	S	(311)
723	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	S	(311)
724	1	1	1	COOH	CN	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	S	(311)
725	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(311)
726	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	S	(311)
727	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	S	(311)
728	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	S	(311)
729	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	S	(311)
730	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	S	(311)
731	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	S	(311)
732	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	S	(311)
733	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	S	(311)
734	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	S	(311)
735	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	H	S	(311)
736	1	1	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	S	(311)
737	2	1	2	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	S	(311)
738	2	1	2	COOH	CN	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	S	(311)
739	2	1	2	COOH	CN	H	H	C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	S	(311)
740	2	1	2	COOH	CN	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	S	(311)
741	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(311)
742	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	S	(311)
743	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	H	S	(311)
744	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	S	(311)
745	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	S	(311)
746	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	S	(311)

[0087]

[表14]

表14 式(1-2)で表されるメチン系色素の具体例

化合物	i	n	a	X ₁	Y ₁	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₅	Z ₁ ~Z ₄	R ₁
688	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	(311)
689	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₇	H	H	H	H	H	S	(311)
690	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	S	(311)
691	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	S	(311)
692	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₃	H	H	S	(311)
693	2	1	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₇	H	H	S	(311)
694	1	2	1	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	S	(311)
695	1	2	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	H	S	(311)
696	1	2	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₇	H	H	H	H	H	H	S	(311)
697	1	2	1	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₇	H	H	H	H	H	H	S	(311)
698	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(311)
699	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	S	(311)
700	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	S	(311)
701	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₇	H	S	(311)
702	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	S	(311)
703	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	(311)
704	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	(311)
705	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₇	H	H	H	H	H	S	(311)
706	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	S	(311)
707	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	S	(311)
708	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₀	H	H	S	(311)
709	1	2	1	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₇	H	H	S	(311)
710	2	2	2	COOH	CN	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	S	(311)
711	2	2	2	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	H	S	(311)
712	2	2	2	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	H	S	(311)
713	2	2	2	COOH	CN	H	H	C ₆ H ₇	H	H	H	H	H	H	S	(311)
714	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	S	(311)
715	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	S	(311)
716	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₇	H	S	(311)
717	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	S	(311)
718	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	S	(311)
719	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	(311)
720	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₇	H	H	H	H	H	S	(311)
721	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	C ₆ H ₇	H	H	H	H	H	S	(311)
722	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	S	(311)
723	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	H	S	(311)
724	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₇	H	H	S	(311)
725	2	2	2	COOH	CN	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₇	H	H	S	(311)

[0088] 本発明の光電変換素子は、例えば、酸化物半導体微粒子を用いて基板上に酸化物半導体微粒子の薄膜を設け、次いでこの薄膜に式(1)で表される化合物を担持させたものである。

酸化物半導体微粒子の薄膜を設ける基板としては、その表面が導電性であるものが好ましいが、そのような基板は市場にて容易に入手可能である。例えば、ガラス又はポリエチレンテレフタレート若しくはポリエーテルスルホン等の透明性のある高分子材料等の表面にインジウム、フッ素、アンチモンをドーブした酸化スズなどの導電性金属酸化物や銅、銀、金等の金属の薄膜を設けたものを基板として用いることが出来る。その導電性としては通常1000Ω以下であればよく、特に100Ω以下のものが好ましい。

また、酸化物半導体の微粒子としては金属酸化物が好ましく、その具体例

としてはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、バナジウムなどの酸化物が挙げられる。これらのうちチタン、スズ、亜鉛、ニオブ又はインジウム等の酸化物が好ましく、酸化チタン、酸化亜鉛及び酸化スズが最も好ましい。これらの酸化物半導体は単一で使用することも出来るが、混合したり、半導体の表面にコーティングさせて使用する事も出来る。また酸化物半導体の微粒子の粒径は、平均粒径として通常1～500nm、好ましくは1～100nmである。またこの酸化物半導体の微粒子は大きな粒径のものと小さな粒径のものを混合したり、多層にして用いることも出来る。

[0089] 酸化物半導体微粒子の薄膜は酸化物半導体微粒子をスプレー噴霧などで直接前記基板上に半導体微粒子の薄膜として形成する方法、基板を電極として電氣的に半導体微粒子を薄膜状に析出させる方法、半導体微粒子のスラリー又は半導体アルコキサイド等の半導体微粒子の前駆体を加水分解することにより得られた微粒子を含有するペーストを基板上に塗布した後、乾燥、硬化もしくは焼成する等によって製造することが出来る。酸化物半導体を用いる電極の性能上、スラリーを用いる方法が好ましい。この方法の場合、スラリーは2次凝集している酸化物半導体微粒子を常法により分散媒中に平均1次粒子径が1～200nmになるように分散させることにより得られる。

[0090] スラリーを分散させる分散媒としては、半導体微粒子を分散させ得るものであれば何でも良く、水、エタノール等のアルコール、アセトン及びアセチルアセトン等のケトン、ヘキサン等の炭化水素等が用いられ、これらは混合して用いてもよく、また水を用いることはスラリーの粘度変化を少なくするという点で好ましい。また酸化物半導体微粒子の分散状態を安定化させる目的で分散安定剤を用いることが出来る。用いる分散安定剤の例としては例えば酢酸、塩酸、硝酸等の酸、又はアセチルアセトン、アクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等の有機溶媒等が挙げられる。

[0091] スラリーを塗布した基板は焼成してもよく、その焼成温度は通常100℃以上、好ましくは200℃以上で、かつ上限はおおむね基板材料の融点（軟

化点)以下であり、通常上限は900℃であり、好ましくは600℃以下である。また焼成時間には特に限定はないが、概ね4時間以内が好ましい。基板上の薄膜の厚みは通常1~200μmで、好ましくは1~50μmである。

[0092] 酸化物半導体微粒子の薄膜に2次処理を施してもよい。すなわち、例えば半導体と同一の金属のアルコキサイド、塩化物、硝化物、硫化物等の溶液に直接、基板ごと薄膜を浸漬させて乾燥もしくは再焼成することにより半導体微粒子の薄膜の性能を向上させることもできる。金属アルコキサイドとしてはチタンエトキサイド、チタンイソプロポキサイド、チタン t -ブトキサイド、 n -ジブチルルージアセチルスズ等が挙げられ、それらのアルコール溶液が用いられる。塩化物としては例えば四塩化チタン、四塩化スズ、塩化亜鉛等が挙げられ、その水溶液が用いられる。このようにして得られた酸化物半導体薄膜は酸化物半導体の微粒子から成っている。

[0093] 次に、酸化物半導体微粒子の薄膜に、本発明の前記式(1)で表される化合物(色素)を担持させる方法について説明する。

前記式(1)で表される化合物を担持させる方法としては、該化合物を溶解しうる溶媒にて化合物を溶解して得た溶液、又は溶解性の低い化合物にあっては化合物を分散せしめて得た分散液に上記酸化物半導体微粒子の薄膜の設けられた基板を浸漬する方法が挙げられる。溶液又は分散液中の濃度は化合物によって適宜決める。その溶液又は分散液中に基板上に作成した半導体微粒子の薄膜を浸す。浸漬温度はおおむね常温から溶媒の沸点迄であり、また浸漬時間は1分から48時間程度である。化合物を溶解させるのに使用しうる溶媒の具体例として、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン(THF)、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、アセトン、 n -ブタノール、 t -ブタノール、水、 n -ヘキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン等が挙げられ、化合物の溶解度等に合わせて、単独又は複数を混合して用いることができる。溶液の化合物濃度は通常 $1 \times 10^{-6}M \sim 1M$

であり、好ましくは $1 \times 10^{-5} \text{M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$ である。

浸漬が終わったあと、風乾又は必要により加熱して溶媒を除去する。この様にして式(1)で表される化合物で増感された酸化物半導体微粒子の薄膜を有した本発明の光電変換素子が得られる。

[0094] 担持する前記式(1)で表される化合物(色素)は1種類でもよいし、数種類混合してもよい。また、混合する場合は本発明の式(1)で表される化合物同士でもよいし、他の色素や金属錯体色素を混合してもよい。特に吸収波長の異なる色素と混合することにより、幅広い吸収波長を利用することが出来、変換効率の高い太陽電池が得られる。混合しうる金属錯体色素の例としては特に制限は無いが、非特許文献2に示されているルテニウム錯体やその4級アンモニウム塩化合物、フタロシアニン、ポルフィリンなどが好ましく、混合利用する有機色素としては無金属のフタロシアニン、ポルフィリンやシアニン、メロシアニン、オキソノール、トリフェニルメタン系、特許文献2に示されるアクリル酸系色素などのメチン系色素や、キサントゲン系、アゾ系、アンスラキノロン系、ペリレン系等の色素が挙げられる。好ましくはルテニウム錯体やメロシアニン、アクリル酸系等のメチン系色素が挙げられる。色素を2種以上用いる場合は色素を半導体微粒子の薄膜に順次吸着させても、混合溶解して吸着させてもよい。

[0095] 混合する色素の比率に特に限定は無く、それぞれの色素について最適化条件が適宜選択されるが、一般的に等モルずつの混合から、1つの色素につき、10%モル程度以上使用するのが好ましい。2種以上の色素を溶解又は分散した溶液を用いて、酸化物半導体微粒子の薄膜に色素を吸着する場合、溶液中の色素合計の濃度は1種類のみ担持する場合と同様でよい。色素を混合して使用する場合は溶媒としては前記したような溶媒が使用可能であり、使用する各色素用の溶媒は同一でも異なってもよい。

[0096] 酸化物半導体微粒子の薄膜に色素を担持する際、色素同士の会合を防ぐために包摂化合物の共存下、色素を担持することが有利である。ここで包摂化合物としてはコール酸等のステロイド系化合物、クラウンエーテル、シクロ

デキストリン、カリックスアレン、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられるが、好ましいものの具体例としてはデオキシコール酸、デヒドロデオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、コール酸メチルエステル、コール酸ナトリウム等のコール酸類、ポリエチレンオキサイド等が挙げられる。また、色素を担持させた後、4-tert-ブチルピリジン等のアミン化合物で半導体微粒子の薄膜を処理してもよい。処理の方法は例えばアミンのエタノール溶液に色素を担持した半導体微粒子の薄膜の設けられた基板を浸す方法等が採られる。

[0097] 本発明の太陽電池は上記酸化物半導体微粒子の薄膜に色素を担持させた光電変換素子を一方の電極とし、対極、レドックス電解質又は正孔輸送材料又はp型半導体等から構成される。レドックス電解質、正孔輸送材料、p型半導体等の形態としては、液体、凝固体（ゲル及びゲル状）、固体などそれ自体公知のものが使用出来る。液状のものとしてはレドックス電解質、溶融塩、正孔輸送材料、p型半導体等をそれぞれ溶媒に溶解させたものや常温溶融塩などが、凝固体（ゲル及びゲル状）の場合は、これらをポリマーマトリックスや低分子ゲル化剤等に含ませたもの等がそれぞれ挙げられる。固体のものとしてはレドックス電解質、溶融塩、正孔輸送材料、p型半導体等を用いることができる。正孔輸送材料としてはアミン誘導体やポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性高分子、トリフェニレン系化合物などが挙げられる。また、p型半導体としてはCuI、CuSCN等が挙げられる。対極としては導電性を持っており、レドックス電解質の還元反応を触媒的に作用するものが好ましい。例えばガラス又は高分子フィルムに白金、カーボン、ロジウム、ルテニウム等を蒸着したものや、導電性微粒子を塗り付けたものを用いることができる。

[0098] 本発明の太陽電池に用いるレドックス電解質としてはハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオン、コバルト錯体などの金属錯体等の金属酸化還元系電解質、アルキ

ルチオールアルキルジスルフィド、ピオロゲン色素、ヒドロキノンキノン等の有機酸化還元系電解質等をあげることができるが、ハロゲン酸化還元系電解質が好ましい。ハロゲン化合物ーハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質におけるハロゲン分子としては、例えばヨウ素分子や臭素分子等があげられ、ヨウ素分子が好ましい。上記の、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物としては、例えばLiBr、NaBr、KBr、LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂、MgI₂、CuI等のハロゲン化金属塩あるいはテトラアルキルアンモニウムヨード、イミダゾリウムヨード、ピリジニウムヨードなどのハロゲンの有機4級アンモニウム塩等があげられるが、ヨウ素イオンを対イオンとする塩類が好ましい。また、上記ヨウ素イオンの他にビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン、ジシアノイミドイオン等のイミドイオンを対イオンとする電解質を用いることも好ましい。

[0099] レドックス電解質はそれを含む溶液の形で構成されている場合、その溶媒には電気化学的に不活性なものが用いられる。例えばアセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、 γ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジエチルエーテル、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、1,3-ジオキソラン、メチルフォルメート、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルーオキサゾリジン-2-オン、スルフォラン、テトラヒドロフラン、水等が挙げられ、これらの中でも、特に、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、3-メチルーオキサゾリジン-2-オン、 γ -ブチロラクトン等が好ましい。これらは単独もしくは2種以上組み合わせて用いてもよい。ゲル状電解質の場合は、オリゴマー及びポリマー等のマトリックスに電

解質あるいは電解質溶液を含有させたものや、低分子ゲル化剤等に同じく電解質あるいは電解質溶液を含有させたもの等が挙げられる。レドックス電解質の濃度は通常0.01～99質量%で、好ましくは0.1～90質量%程度である。

[0100] 本発明の太陽電池は、基板上の酸化物半導体微粒子の薄膜に、本発明の式(1)で表される化合物(色素)を担持した光電変換素子の電極に、それを挟むように対極を配置する。その間にレドックス電解質を含んだ溶液を充填することにより得られる。

実施例

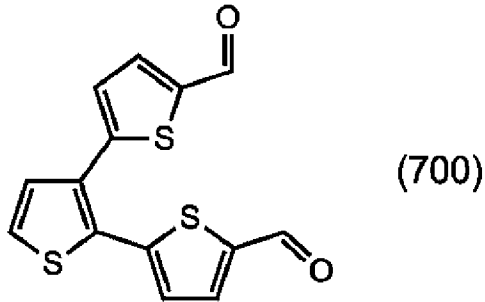
[0101] 以下に実施例に基づき、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り質量部を表す。溶液の濃度を表すMは、mol/Lを表す。また、化合物番号は前記の具体例における化合物番号である。極大吸収波長は紫外可視分光光度計(UV-3100PC、島津製作所製)により測定した。核磁気共鳴は、JNM-ECS400(日本電子社製)により測定した。

[0102] 合成例1

2,3-ジブロモチオフェン20部、5-ホルミル-2-チオフェンボロン酸31部、ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(0)1.7部、フッ化セシウム50部、及び水112部を1,4-ジオキサン516部に加え、80℃で3時間反応させた。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト(クロロホルム-ヘキサン)で分離、精製し、下記式(700)で表される化合物21部を黄色固体として得た。

[0103]

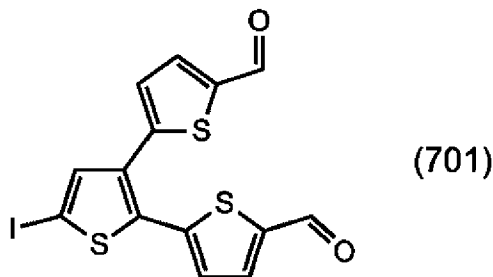
[化21]



[0104] 合成例 2

合成例 1 で得られた式 (700) で表される化合物 10 部を酢酸 210 部とクロロホルム 296 部の混合液に溶解した溶液に、N-ヨードこはく酸イミド 9 部を加え、遮光下 100℃で 5 時間攪拌した。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト (クロロホルム-ヘキサン) で分離、精製し、下記式 (701) で表される化合物 13 部を暗黄色固体として得た。

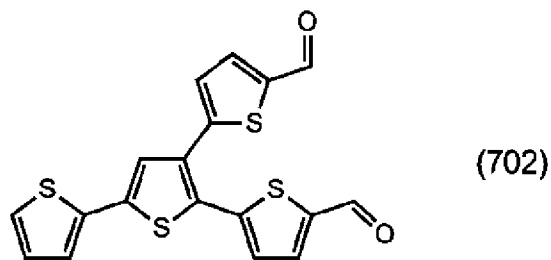
[0105] [化22]



[0106] 合成例 3

合成例 2 で得られた式 (701) で表される化合物 2.6 部、2-チオフェンボロン酸 1.5 部、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0.21 部、及び 20% 炭酸ナトリウム水溶液 16 部を 1,2-ジメトキシエタン 26 部に加え、2 時間還流させた。2-チオフェンボロン酸 1.5 部、及びテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0.21 部を追加し、さらに 4 時間還流させた。反応混合物を、トルエン/水で抽出し、トルエン相を濃縮後、カラムクロマト (クロロホルム-ヘキサン) で分離、精製し、下記化合物 (702) 1.9 部を黄色固体として得た。

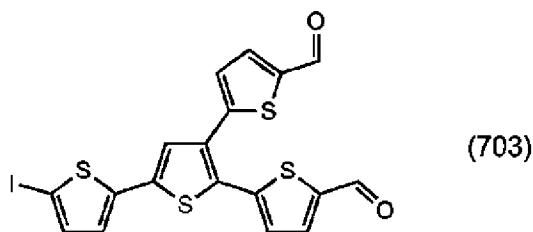
[0107] [化23]



[0108] 合成例4

合成例3で得られた式(702)で表される化合物1. 9部を酢酸5.3部とクロロホルム7.4部の混合液に溶解した溶液に、N-ヨードこはく酸イミド1.3部を加え、遮光下3時間還流した。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト(クロロホルム-ヘキサン)で分離、精製し、下記式(703)で表される化合物2. 5部を黄褐色固体として得た。

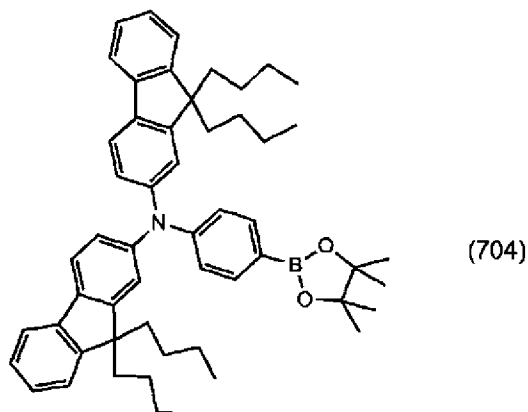
[0109] [化24]



[0110] 合成例5

[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)・ジクロロメタン付加物1.6部、酢酸カリウム2部及びビス(ピナコラート)ジボロン2部をジメチルスルホキシド2.2部に加え、窒素雰囲気下攪拌した。9, 9-ジブチル-N-(9, 9-ジブチルフルオレン-2-イル)-N-(4-ヨードフェニル)フルオレン-2-アミン5部をジメチルスルホキシド6.6部に溶解させた溶液を加え、80℃で5時間攪拌した。反応混合物を、トルエン-水で抽出し、トルエン相を濃縮後、カラムクロマト(クロロホルム-ヘキサン)で分離、精製し、下記式(704)で表される化合物3. 5部を白色固体として得た。

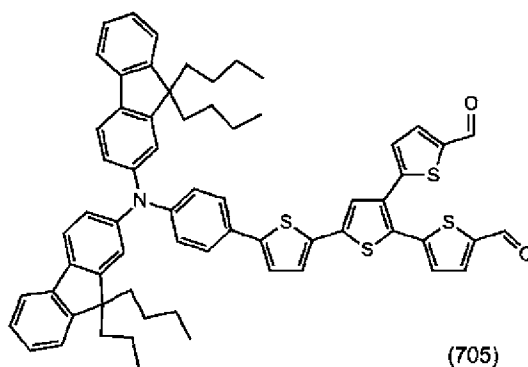
[0111] [化25]



[0112] 合成例 6

合成例 4 で得られた式 (703) で表される化合物 2. 5 部、合成例 5 で得られた式 (704) で表される化合物 4. 2 部、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0. 17 部及び 20%炭酸ナトリウム水溶液 1.7 部を 1, 2-ジメトキシエタン 130 部に加え、還流下 6 時間反応させた。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト(クロロホルム-ヘキサン)で分離、精製し、下記式(705)で表される化合物 2. 4 部を橙色固体として得た。

[0113] [化26]



[0114] 実施例 1

合成例 6 で得られた式 (705) で表される化合物 1. 7 部とシアノ酢酸 0. 85 部をエタノール 133 部とトルエン 73 部の混合液に溶解した溶液に、無水ピペラジン 0. 02 部を加え、還流下 1 時間反応させた。シアノ酢酸 0. 85 部を追加し、還流下さらに 6 時間反応させた。反応混合物を、ク

クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト（クロロホルム-酢酸）で分離、精製した。濃縮後得られた黒赤色固体を、クロロホルム-ヘキサンから再結晶し、下記式（706）で表される化合物（表1の化合物1）0.78部を黒赤色固体として得た。

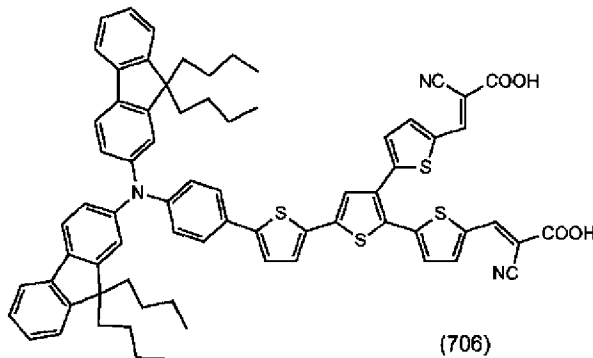
この式（706）で表される化合物の極大吸収波長及び核磁気共鳴装置の測定値は次のとおりであった。

極大吸収波長； $\lambda_{max} = 408 \text{ nm}$ （ $1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、テトラヒドロフラン溶液）

核磁気共鳴の測定値；

$^1\text{H-NMR}$ (PPM: DMSO- d_6): 0.57 (m, 8H), 0.66 (t, 12H), 1.02 (m, 8H), 1.90 (m, 8H), 7.05 (m, 4H), 7.20 (d, 2H), 7.30 (m, 6H), 7.41 (dd, 2H), 7.45 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.61 (m, 4H), 7.75 (m, 4H), 7.96 (s, 1H), 7.98 (s, 1H)

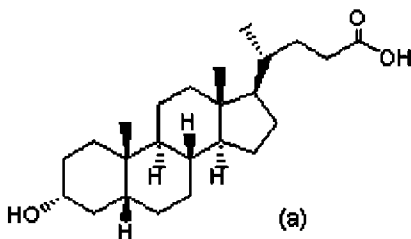
[0115] [化27]



[0116] 実施例2

表1に示される化合物番号1のメチン系色素を $1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、下記コール酸（式(a)）を $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ となるようにエタノールに溶解した。

[0117] [化28]



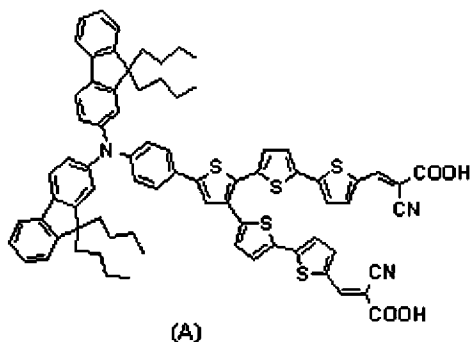
この溶液中に多孔質基板（透明導電性ガラス電極上に多孔質酸化チタンを500℃にて60分間焼結した半導体薄膜電極）を25℃で3日間浸漬し色素を担持せしめ、溶剤で洗浄、乾燥させ、コール酸類処理色素増感半導体薄膜を得た。多孔質基板の半導体薄膜側と対峙させて20μmの空隙を設けて、白金でスパッタした導電性ガラスのスパッタ面を固定し、その空隙に電解質を含む溶液を注入した。電解液は、3-メトキシプロピオニトリルにヨウ素/ヨウ化リチウム/1,2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリウムアイオダイド/t-ブチルピリジンをそれぞれ0.1M/0.1M/0.6M/1.0Mになるように溶解したものを使用した。

測定する電池の大きさは実効部分を0.25cm²とした。光電変換特性は、500Wキセノンランプを光源に用いて、AM（大気圏通過空気量）1.5フィルターを通して100mW/cm²として測定した。短絡電流、解放電圧及び変換効率はソースメジャーユニットを用いて測定した。測定結果を表15に示す。

[0118] 比較例1

比較用色素として、下記式（A）によって表わされる特願2013-189036記載の化合物（249）を用いた。

[0119] [化29]



[0120] この比較例色素を 1.6×10^{-4} M、上記式（a）で表わされるコール酸を 1×10^{-2} Mとなるようにアセトンに溶解した。実施例2と同様にして光電変換素子を作製し、光耐久性試験を行った。測定結果を表15に示す。

[表15]

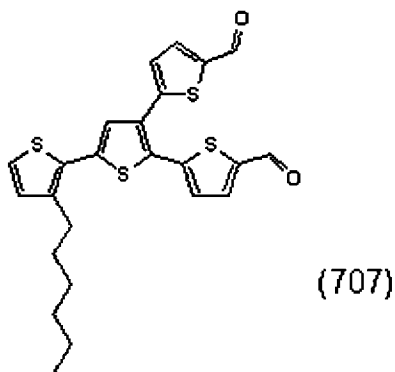
表15 光電変換特性の評価結果

	化合物番号	コール酸類	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	変換効率 (%)
実施例2	1	a	14.41	0.70	6.18
比較例1	A	a	9.13	0.67	4.16

[0121] 合成例7

合成例2で得られた式(701)で表される化合物7.3部、3-ヘキシル-2-チオフェンボロン酸ピナコールエステル10部、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.59部、及び20%炭酸ナトリウム水溶液45部を1,2-ジメトキシエタン74部に加え、7.5時間還流させた。反応混合物を、トルエン/水で抽出、トルエン相を濃縮後、カラムクロマト(クロロホルム)で分離、精製し、下記化合物(707)2.4部を黄色タール状物質として得た。

[0122] [化30]

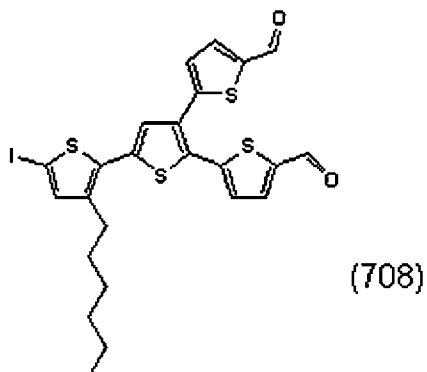


[0123] 合成例8

合成例7で得られた式(707)で表される化合物2.4部を、酢酸34部とクロロホルム47部の混合液に溶解した溶液に、N-ヨードコハク酸イミド1.4部を加え、遮光下4時間還流した。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト(クロロホルム-ヘキサン)で分離、精製し、下記式(708)で表される化合物2.6部を黄色タール状物質として得た。

[0124]

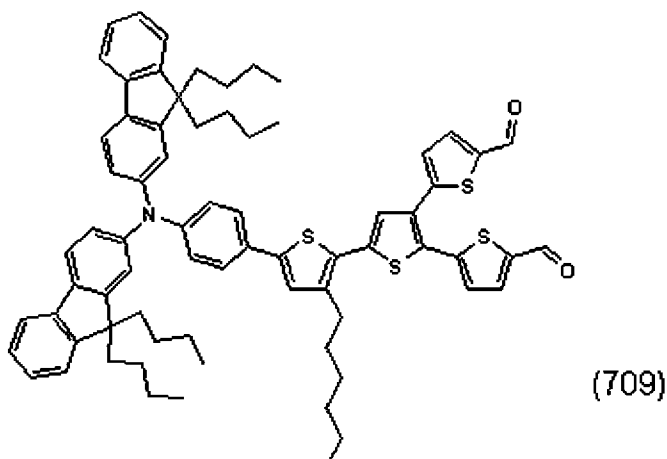
[化31]



[0125] 合成例 9

合成例 8 で得られた式 (708) で表される化合物 2. 6 部、合成例 5 で得られた式 (704) で表される化合物 4. 1 部、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0. 15 部及び 20%炭酸ナトリウム水溶液 15 部を 1, 2-ジメトキシエタン 113 部に加え、還流下 7 時間反応させた。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト (クロロホルム-ヘキサン) で分離、精製し、下記式 (709) で表される化合物 2. 1 部を赤色固体として得た。

[0126] [化32]



[0127] 実施例 3

合成例 9 で得られた式 (709) で表される化合物 2. 1 部とシアノ酢酸 0. 94 部をエタノール 147 部とトルエン 81 部の混合液に溶解した溶液に、無水ピペラジン 0. 01 部を加え、還流下 2 時間反応させた。シアノ酢

酸0.94部を追加し、還流下さらに5時間反応させた。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト（クロロホルム-酢酸）で分離、精製した。濃縮後、得られた黒赤色固体を、クロロホルム-ヘキサンから再結晶し、下記式（710）で表される化合物（表1の化合物66）0.93部を黒赤色固体として得た。

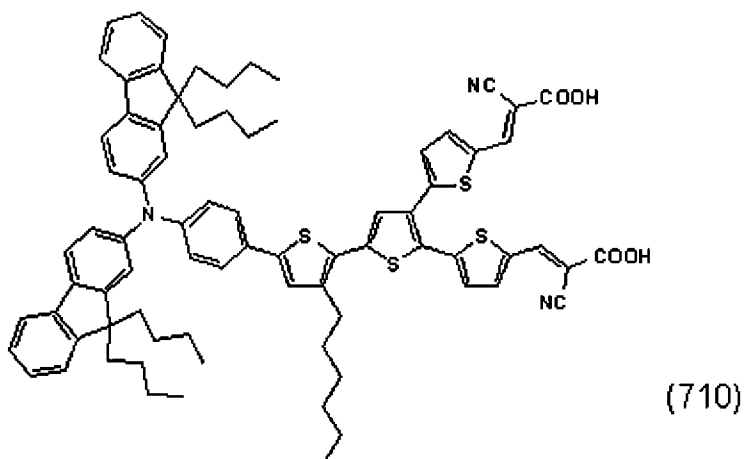
この式（710）で表される化合物の極大吸収波長及び核磁気共鳴装置の測定値は次のとおりであった。

極大吸収波長； $\lambda_{max} = 371 \text{ nm}$ （ $1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、テトラヒドロフラン溶液）

核磁気共鳴の測定値；

$^1\text{H-NMR}$ (PPM:DMSO- d_6): 0.56(m, 8H), 0.65(t, 12H), 0.85(t, 3H), 1.02(m, 8H), 1.29(m, 4H), 1.38(m, 2H), 1.67(m, 2H), 1.89(m, 8H), 2.79(m, 2H), 7.03(m, 4H), 7.19(d, 2H), 7.30(m, 5H), 7.40(m, 5H), 7.56(d, 2H), 7.67(m, 2H), 7.73(m, 4H), 8.03(s, 1H), 8.04(s, 1H)

[0128] [化33]

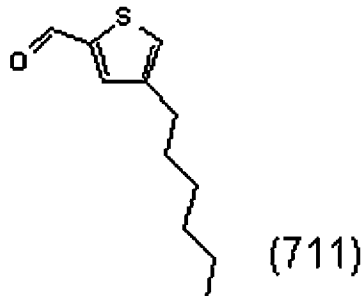


[0129] 合成例10

窒素雰囲気中氷浴下、エチルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液（1.0M）240部に2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン2.1部と、3-ヘキシルチオフェン24部を滴下した。66℃で7時間攪拌した後、ジメチルホルムアミド12部とテトラヒドロフラン32部の混合液を

滴下し、さらに1時間攪拌した。氷浴下、1 M塩酸250部を加え、反応混合物をクロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト（クロロホルム-ヘキサン）で分離、精製し、下記式（711）で表される化合物11部を無色オイル状物質として得た。

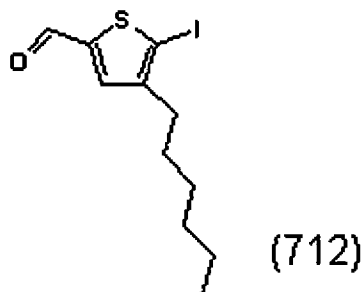
[0130] [化34]



[0131] 合成例 1 1

合成例 1 0 で得られた式（711）で表される化合物9.9部を酢酸210部に溶解した溶液に、N-ヨードこはく酸イミド17部を加え、遮光下100℃で5時間攪拌した。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト（クロロホルム-ヘキサン）で分離、精製し、下記式（712）で表される化合物12部を褐色オイル状物質として得た。

[0132] [化35]

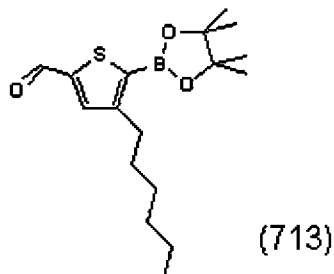


[0133] 合成例 1 2

合成例 1 1 で得られた式（712）で表される化合物11部、[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（11）0.73部、酢酸カリウム9.8部及びビス（ピナコラート）ジボロン17部をジメチルスルホキシド220部に加え、窒素雰囲気下80℃で5時間攪

拌した。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト（クロロホルム-ヘキサン）で分離、精製し、下記式（713）で表される化合物3. 5部を黄色オイル状物質として得た。

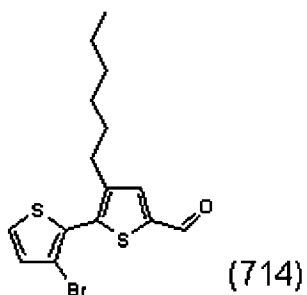
[0134] [化36]



[0135] 合成例 1 3

合成例 1 2 で得られた式（713）で表される化合物3. 7部、2, 3-ジブromoチオフエン1. 1部、ビス（トリ-tert-ブチルホスフィン）パラジウム（0）0. 092部、フッ化セシウム2. 7部及び水5. 9部を1, 4-ジオキサン27部に加え、80℃で3時間反応させた。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト（クロロホルム-ヘキサン）で分離、精製し、下記式（714）で表される化合物12部を淡橙色タール状物質として得た。

[0136] [化37]

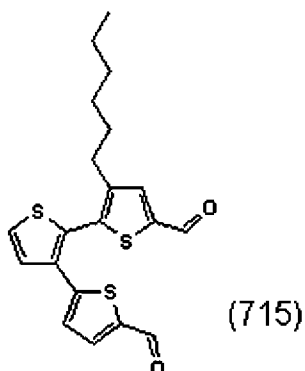


[0137] 合成例 1 4

合成例 1 3 で得られた式（714）で表される化合物1. 2部、5-ホルミル-2-チオフエンボロン酸0. 8部、ビス（トリ-tert-ブチルホスフィン）パラジウム（0）0. 035部、フッ化セシウム1部、及び水4. 9部を1, 4-ジオキサン20部に加え、4. 5時間還流させた。反応混

化合物を、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト（クロロホルム-ヘキサン）で分離、精製し、下記式（715）で表される化合物0.96部を黄色タール状物質として得た。

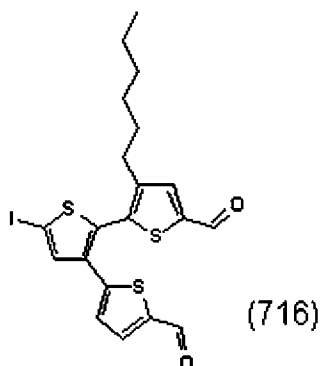
[0138] [化38]



[0139] 合成例 15

合成例 14 で得られた式（715）で表される化合物0.96部を酢酸16部とクロロホルム22部の混合液に溶解した溶液に、N-ヨードコハク酸イミド0.68部を加え、遮光下100℃で4時間攪拌した。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト（クロロホルム-ヘキサン）で分離、精製し、下記式（716）で表される化合物0.84部を淡黄色タール状物質として得た。

[0140] [化39]

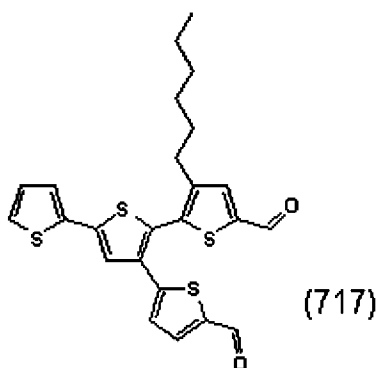


[0141] 合成例 16

合成例 15 で得られた式（716）で表される化合物0.84部、2-チオフェンボロン酸0.41部、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラ

ジウム (0) 0.055部、及び20%炭酸ナトリウム水溶液4.5部を1, 2-ジメトキシエタン6.9部に加え、1時間還流させた。2-チオフェンボロン酸0.41部、及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.055部を追加し、さらに4.5時間還流させた。反応混合物を、トルエン/水で抽出し、トルエン相を濃縮後、カラムクロマト(クロロホルム-ヘキサン)で分離、精製し、下記化合物(717)0.67部を黄色タール状物質として得た。

[0142] [化40]

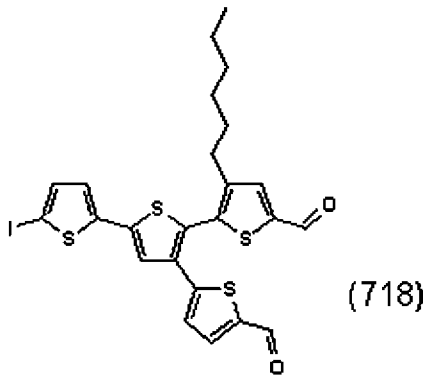


[0143] 合成例17

合成例16で得られた式(717)で表される化合物0.67部を酢酸10部とクロロホルム15部の混合液に溶解した溶液に、N-ヨードこはく酸イミド0.38部を加え、遮光下4時間還流した。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト(クロロホルム-ヘキサン)で分離、精製し、下記式(718)で表される化合物0.73部を黄色タール状物質として得た。

[0144]

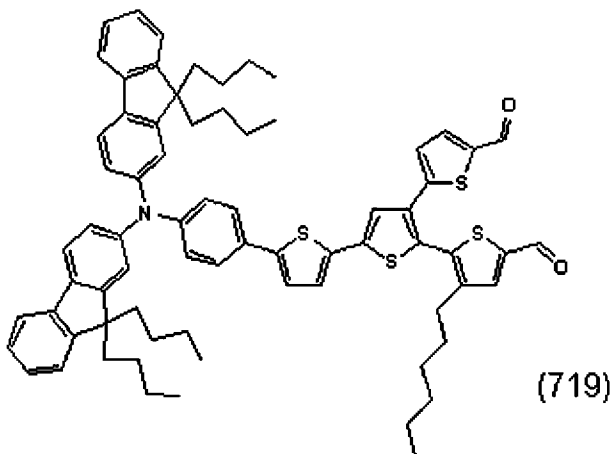
[化41]



[0145] 合成例 18

合成例 17 で得られた式 (718) で表される化合物 0.73 部、合成例 5 で得られた式 (704) で表される化合物 1.1 部、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.035 部及び 20%炭酸ナトリウム水溶液 4.1 部を 1,2-ジメトキシエタン 30 部に加え、還流下 6 時間反応させた。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト(クロロホルム-ヘキサン)で分離、精製し、下記式 (719) で表される化合物 0.93 部を橙色固体として得た。

[0146] [化42]



[0147] 実施例 4

合成例 18 で得られた式 (719) で表される化合物 0.93 部とシアノ酢酸 0.43 部をエタノール 79 部とトルエン 43 部の混合液に溶解した溶液に、無水ピペラジン 0.005 部を加え、還流下 2 時間反応させた。シア

ノ酢酸0.43部を追加し、還流下さらに5時間反応させた。反応混合物を、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を濃縮後、カラムクロマト（クロロホルム-酢酸）で分離、精製した。濃縮後得られた黒赤色固体を、クロロホルム-ヘキサンから再結晶し、下記式（720）で表される化合物（表6の化合物339）0.39部を赤褐色固体として得た。

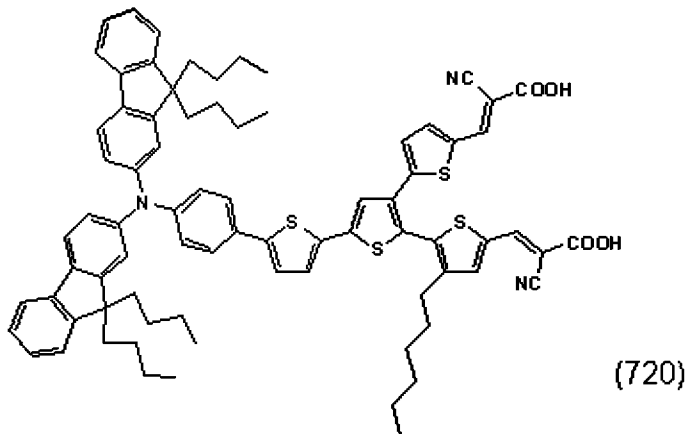
この式（720）で表される化合物の極大吸収波長及び核磁気共鳴装置の測定値は次のとおりであった。

極大吸収波長； $\lambda_{max} = 406 \text{ nm}$ （ $1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、テトラヒドロフラン溶液）

核磁気共鳴の測定値；

$^1\text{H-NMR}$ (PPM: DMSO- d_6): 0.56(m, 8H), 0.66(t, 12H), 0.77(t, 3H), 1.08(m, 14H), 1.39(m, 2H), 1.89(m, 8H), 2.33(m, 2H), 7.05(m, 4H), 7.20(d, 2H), 7.30(m, 5H), 7.41(m, 2H), 7.46(d, 1H), 7.49(d, 1H), 7.61(d, 2H), 7.64(d, 1H), 7.66(s, 1H), 7.75(m, 5H), 8.01(s, 1H), 8.05(s, 1H)

[0148] [化43]

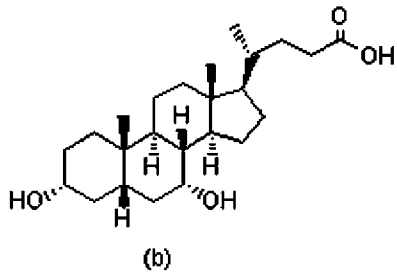


[0149] 実施例5及び6

表1に示される化合物番号66及び化合物番号339のメチン系色素をそれぞれ $1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、下記コール酸（式（b））を $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ となるようにクロロホルムに溶解した。

[0150]

[化44]



[0151] この溶液中に多孔質基板（透明導電性ガラス電極上に多孔質酸化チタンを500℃にて60分間焼結した半導体薄膜電極）を25℃で3日間浸漬し色素を担持せしめ、溶剤で洗浄、乾燥させ、コール酸類処理色素増感半導体薄膜を得た。多孔質基板の半導体薄膜側と対峙させて20μmの空隙を設けて、白金でスパッタした導電性ガラスのスパッタ面を固定し、その空隙に電解質を含む溶液を注入した。電解液は、3-メトキシプロピオニトリルにヨウ素/ヨウ化リチウム/1, 2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリウムアイオダイド/t-ブチルピリジンをそれぞれ0.1M/0.1M/0.6M/1.0Mになるように溶解したものを使用した。

測定する電池の大きさは実効部分を0.25cm²とした。光電変換特性は、500Wキセノンランプを光源に用いて、AM（大気圏通過空気量）1.5フィルターを通して100mW/cm²として測定した。短絡電流、解放電圧及び変換効率はソースメジャーユニットを用いて測定した。測定結果を表16に示す。

[表16]

表16 光電変換特性の評価結果

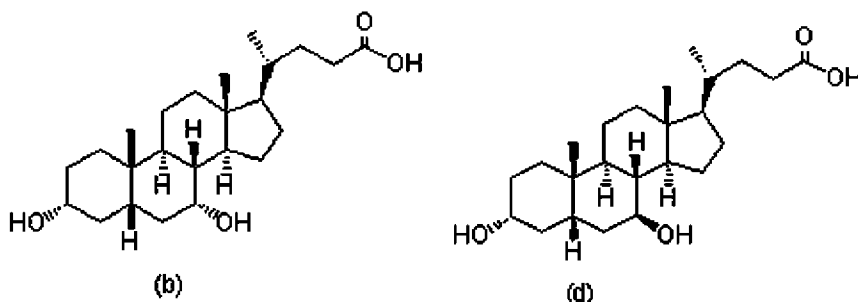
	化合物番号	コール酸類	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	変換効率 (%)
実施例5	66	b	13.89	0.68	6.21
実施例6	939	b	10.58	0.74	5.56

[0152] 実施例7～9

表1に示される化合物番号1のメチン系色素を1.6×10⁻⁴Mと下記式（d）で表わされるコール酸を1×10⁻²Mとなるようにエタノールに溶解した

。同様に、表1に示される化合物番号66のメチン系色素を $1.6 \times 10^{-4} \text{M}$ と下記式(b)で表わされるコール酸を $1 \times 10^{-2} \text{M}$ となるようにアセトンに溶解し、表1に示される化合物番号339のメチン系色素を $1.6 \times 10^{-4} \text{M}$ と下記式(b)で表わされるコール酸を $1 \times 10^{-2} \text{M}$ となるようにアセトンに溶解した。

[0153] [化45]



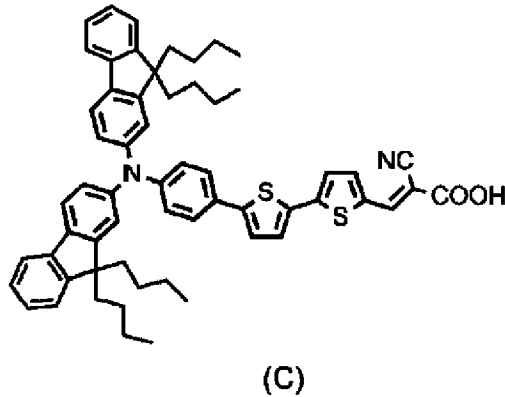
[0154] これらの溶液中に多孔質基板（透明導電性ガラス電極上に多孔質酸化チタンを 450°C にて30分間焼結した半導体薄膜電極）を 40°C で3日間浸漬し色素を担持せしめ、溶剤で洗浄、乾燥させ、コール酸類処理色素増感半導体薄膜を得た。多孔質基板の半導体薄膜側と対峙させて $20 \mu\text{m}$ の空隙を設けて、白金でスパッタした導電性ガラスのスパッタ面を固定し、その空隙に電解質を含む溶液を注入した。電解液は、3-メトキシプロピオニトリルにヨウ素/ヨウ化リチウム/1-メチル-3-n-プロピルイミダゾリウムアイオダイド/ブチリルチオコリンアイオダイドをそれぞれ $0.1 \text{M}/0.2 \text{M}/1.2 \text{M}/0.2 \text{M}$ になるように溶解したものを使用した。

測定する電池の大きさは実効部分を 12cm^2 とした。光耐久試験は、電池の両面にUVカットフィルタ（UV400、美装社製）を貼りつけ、耐光試験機（ESC0405-F70、岩崎電気社製）を用いて1 SUN、 40°C で500時間行った。光電変換特性は、500Wキセノンランプを光源に用いて、AM（大気圏通過空気量）1.5フィルターを通して $100 \text{mW}/\text{cm}^2$ として測定した。変換効率はソースメジャーユニットを用いて測定した。測定結果を表17に示す。

[0155] 比較例2

比較用色素として、下記式 (C) によって表わされる国際公開特許WO 2007/100033記載の化合物 (160) を用いた。

[0156] [化46]



[0157] この比較例色素を $3.2 \times 10^{-4} \text{M}$ 、上記式 (d) で表わされるコール酸を $1 \times 10^{-2} \text{M}$ となるようにアセトンに溶解した。実施例 7~9 と同様にして光電変換素子を作製し、光耐久性試験を行った。測定結果を表 17 に示す。

[0158] [表17]

表17 光耐久試験の評価結果

	化合物番号	担持溶媒	コール酸	500hr光耐久試験 変換効率保持率 (%)
		[色素濃度]	[添加量]	
実施例7	1	エタノール	d	96
		$[1.6 \times 10^{-4} \text{M}]$	$[1.0 \times 10^{-2} \text{M}]$	
実施例8	66	アセトン	b	99
		$[1.6 \times 10^{-4} \text{M}]$	$[1.0 \times 10^{-2} \text{M}]$	
実施例9	339	アセトン	b	91
		$[1.6 \times 10^{-4} \text{M}]$	$[1.0 \times 10^{-2} \text{M}]$	
比較例2	0	アセトン	d	50
		$[3.2 \times 10^{-4} \text{M}]$	$[1.0 \times 10^{-2} \text{M}]$	

[0159] 表 15 及び表 16 に示す結果から、一般式 (1) で表されるメチン系の色素によって増感された光電変換素子では、可視光を効率的に電気に変換できることがわかる。

[0160] また、表 17 に示す結果から、一般式 (1) で表されるメチン系の色素によって増感された光電変換素子を用いることにより、耐光性に優れた太陽電池が得られることが実証された。

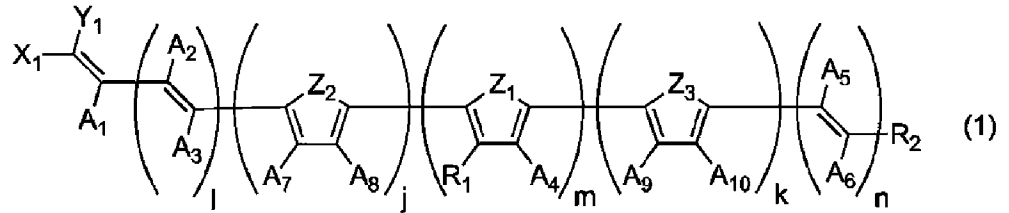
産業上の利用可能性

[0161] 本発明の色素増感光電変換素子によれば、変換効率及び耐久性の高い太陽電池を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表されるメチン系色素

[化1]



（式（1）中、 m は1乃至5の整数を表し、 l 及び n はそれぞれ独立に0乃至6の整数を表し、 j は0乃至3の整数を表し、 k は1乃至3の整数をそれぞれ表す。

X_1 及び Y_1 はそれぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、カルボキシ基若しくはその塩、リン酸基若しくはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、シアノ基、アシル基、アミド基、アルコキシカルボニル基又はフェニルスルホニル基を表す。或いは、 X_1 と Y_1 は結合して、環を形成してもよい。

Z_1 、 Z_2 及び Z_3 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は NR_{11} を表す。 R_{11} は水素原子、芳香族残基又は脂肪族炭化水素残基を表す。 m 、 j 及び k の少なくとも一つが2以上で、 Z_1 、 Z_2 及び Z_3 のいずれかが複数存在する場合、それぞれの Z_1 、 Z_2 及び Z_3 は互いに同じか又は異なってもよい。

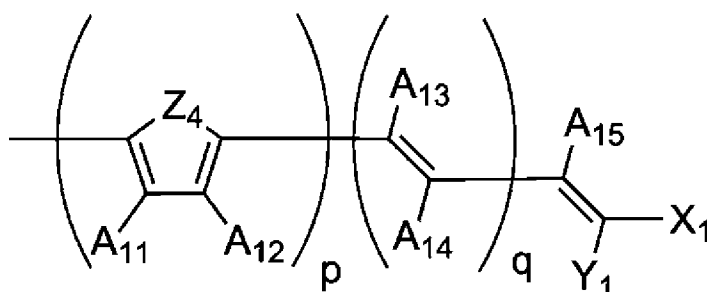
A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 はそれぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基又はアシル基を表す。 l 及び n の少なくとも一つが2以上で A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 のいずれかが複数存在する場合には、それぞれの A_2 、 A_3 、 A_5 及び A_6 は互いに同じか又は異なってもよい。 l が0以外の場合、 A_1 、 A_2 及び A_3 のいずれか複数個で環を形成してもよい。

A_4 は水素原子、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アルコキシ基、アミド基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。 m が2以上で A_4 が複数存在する場合、それぞれの A_4 は互いに同じか又は異なってもよい。

A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。 j 及び k の少なくとも一つが2以上で A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} のいずれかが複数存在する場合、それぞれの A_7 、 A_8 、 A_9 及び A_{10} は互いに同じか又は異なってもよい。

R_1 は下記式(3002)

[化2]



(3002)

(式(3002)中、 p は0乃至3の整数を表し、 q は0乃至6の整数をそれぞれ表す。

X_1 及び Y_1 は、式(1)における X_1 及び Y_1 と同じ意味を表す。

Z_4 は酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は NR_{12} を表す。 R_{12} は水素原子、芳香族残基又は脂肪族炭化水素残基を表す。 p が2以上で、 Z_4 が複数存在する場合、それぞれの Z_4 は互いに同じか又は異なってもよい。

A_{11} 及び A_{12} はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アルコキシ基、アルコキ

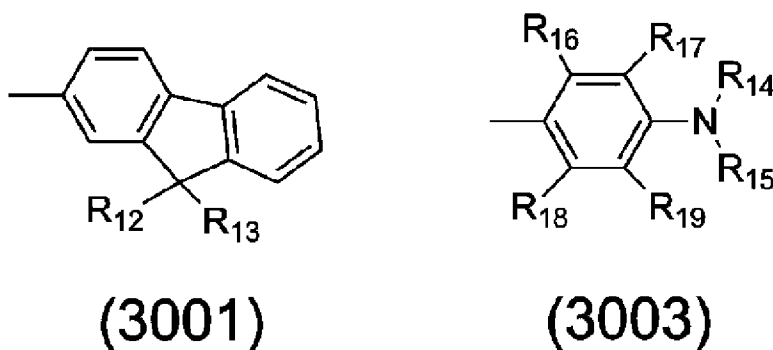
シカルボニル基又はアシル基を表す。pが2以上で A_{11} 及び A_{12} が複数存在する場合、それぞれの A_{11} 及び A_{12} は互いに同じか又は異なってもよい。

A_{13} 、 A_{14} 及び A_{15} はそれぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、アミド基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基又はアシル基を表す。qが2以上で A_{13} 及び A_{14} が複数存在する場合には、それぞれの A_{13} 及び A_{14} は互いに同じか又は異なってもよい。或いは、qが0以外の場合、 A_{13} 、 A_{14} 、及び A_{15} のいずれか複数個で環を形成してもよい。）

で示される基を表す。mが2以上で R_1 が複数存在する場合、それぞれの R_1 は互いに同じか又は異なってもよい。

R_2 は下記式(3001)又は(3003)

[化3]



(式(3001)中、 R_{12} 及び R_{13} はそれぞれ独立に水素原子、芳香族残基又は脂肪族炭化水素残基を表す。

式(3003)中、 R_{14} 及び R_{15} の少なくとも1つは式(3001)を表し、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} は、それぞれ独立に水素原子、芳香族残基、脂肪族炭化水素残基、シアノ基、アシル基、アミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はベンゼンスルフォニル基を表す。)

で示される基を表す。nが0以外の場合、 A_5 、 A_6 及び R_2 のいずれか

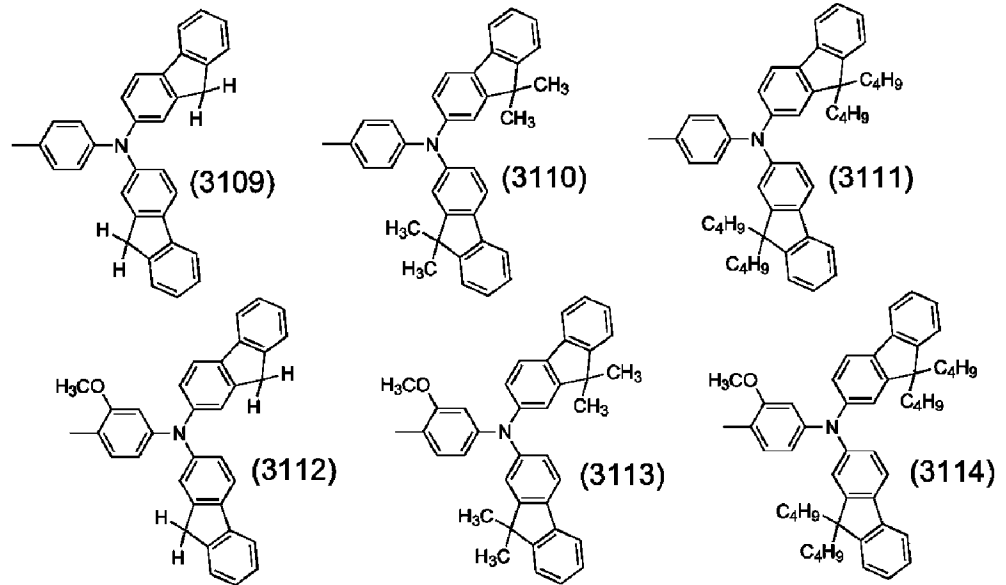
複数個で環を形成してもよい。) 。

- [請求項2] 式(1)における l 及び n 、並びに式(3002)における q が0である請求項1に記載のメチン系色素。
- [請求項3] 式(1)における k が1乃至2の整数である請求項1又は2に記載のメチン系色素。
- [請求項4] 式(1)における m が1乃至3の整数である請求項1～3の何れか1項に記載のメチン系色素。
- [請求項5] 式(1)における j 及び式(3002)における p がそれぞれ独立に1乃至3の整数である請求項1～4の何れか1項に記載のメチン系色素。
- [請求項6] 式(1)における $Z_1\sim Z_3$ 、並びに式(3002)における Z_4 が硫黄原子である請求項1～5の何れか1項に記載のメチン系色素。
- [請求項7] 式(1)における X_1 及び Y_1 の一方がカルボキシル基若しくはその塩で他方がカルボキシル基若しくはその塩、シアノ基又はアシル基であり、且つ/或いは式(3002)における X_1 及び Y_1 の一方がカルボキシル基若しくはその塩で他方がカルボキシル基若しくはその塩、シアノ基又はアシル基である請求項1～6の何れか1項に記載のメチン系色素。
- [請求項8] 式(1)における X_1 及び Y_1 の一方がカルボキシル基若しくはその塩で他方がシアノ基であり、且つ/或いは式(3002)における X_1 及び Y_1 の一方がカルボキシル基若しくはその塩で他方がシアノ基である請求項7に記載のメチン系色素。
- [請求項9] 式(1)における $A_1\sim A_{15}$ が水素原子である請求項1～8の何れか1項に記載のメチン系色素。
- [請求項10] 式(1)における R_2 が式(3003)で示される基であって、該式(3003)における R_{14} 及び R_{15} がそれぞれ独立に式(3001)で示される基であり、 R_{16} 乃至 R_{19} がそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4のアルコキシ基であり、該式(3001)における R_{12}

及びR₁₃がそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基である請求項1～9の何れか1項に記載のメチン系色素。

[請求項11] 式(1)におけるR₂が下記式(3109)～(3114)

[化4]

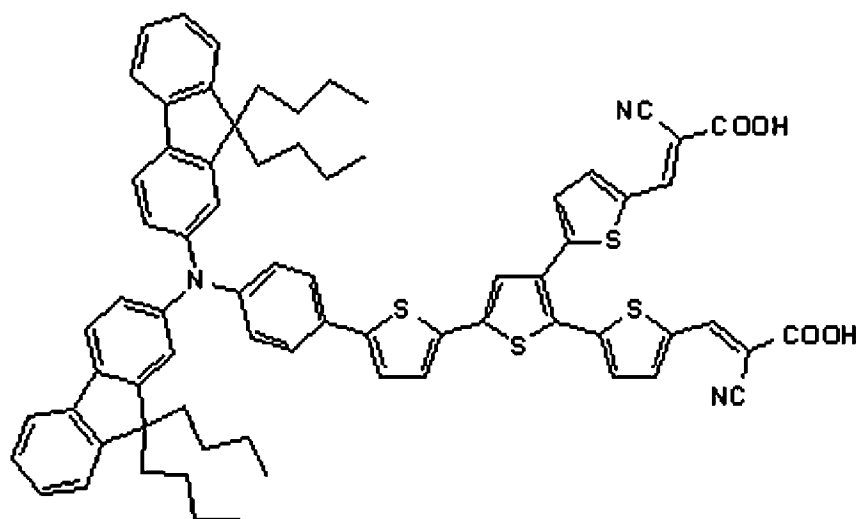


で示される基のいずれかである請求項10に記載のメチン系色素。

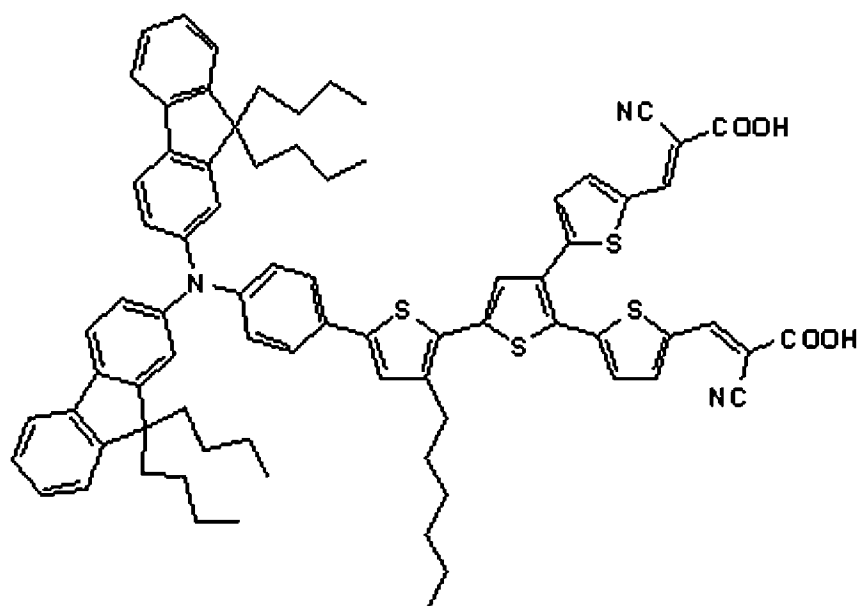
[請求項12] 式(1)におけるR₂が、式(3111)で示される基である請求項11に記載のメチン系色素。

[請求項13] 式(1)で表されるメチン系色素が、下記式(706)、(710)又は(720)

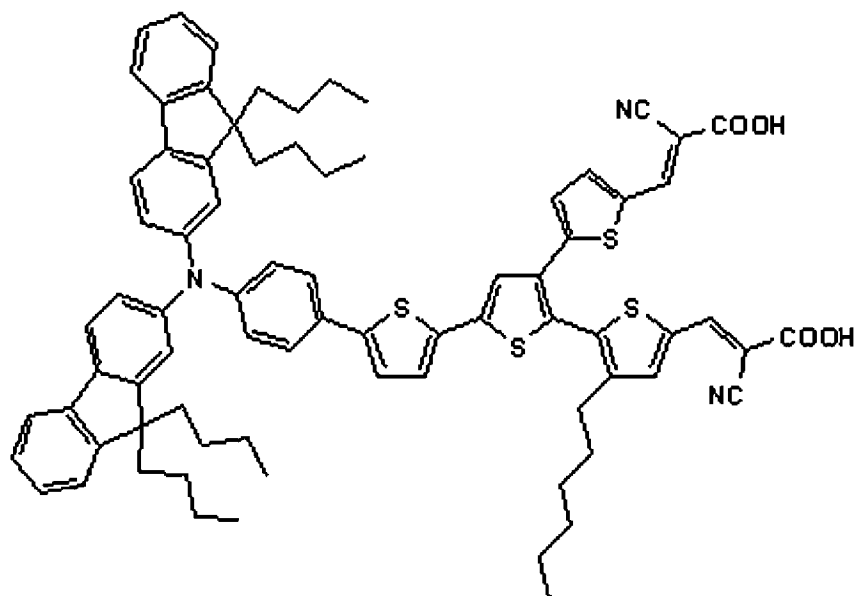
[化5]



(706)



(710)



(720)

で示される化合物である請求項 1 に記載のメチン系色素。

[請求項14] 基板上の酸化物半導体微粒子の薄膜に、請求項 1 ～ 1 3 の何れか 1 項に記載のメチン系色素を担持させた光電変換素子。

[請求項15] 請求項 1 4 に記載の光電変換素子を備える太陽電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B23/00(2006.01)i, H01G9/20(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B23/00, H01G9/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Lin RYY et al, Y-shaped metal-free D- π -(A)2 sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells, Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability, 2014.03.07, Vol.2, No.9, p.3092-3101	1-15
A	Kim S et al, Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Solar Cell Applications, Journal of the American Chemical Society, 2006, Vol.128, p.16701-16707	1-15
A	WO 2008/147070 A2 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.), 04 December 2008 (04.12.2008), & JP 2010-529226 A & EP 2148903 A2 & KR 10-2008-0104616 A & CN 101679762 A & TW 200909526 A	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 April 2015 (06.04.15)Date of mailing of the international search report
14 April 2015 (14.04.15)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057118

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	WO 2015/037676 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 19 March 2015 (19.03.2015), (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C09B23/00(2006.01)i, H01G9/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C09B23/00, H01G9/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Lin RYY et al, Y-shaped metal-free D- π -(A) ₂ sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells, Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability, 2014.03.07, Vol.2, No.9, p.3092-3101	1-15
A	Kim S et al, Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Solar Cell Applications, Journal of the American Chemical Society, 2006, Vol.128, p.16701-16707	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 06.04.2015	国際調査報告の発送日 14.04.2015
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 春日 淳一	4 P	4866
	電話番号 03-3581-1101 内線 3492		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/147070 A2 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 2008. 12. 04, & JP 2010-529226 A & EP 2148903 A2 & KR 10-2008-0104616 A & CN 101679762 A & TW 200909526 A	1-15
E, A	WO 2015/037676 A1 (日本化薬株式会社) 2015. 03. 19, (ファミリーなし)	1-15