

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性のポルフィリン系染料、及び色素増感太陽電池

【技術分野】

【0001】

本願発明は、感光性のポルフィリン系染料に関し、特に、光電変換装置のための感光性のポルフィリン系染料に関する。本願発明は、また、色素増感太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護の意識が増加し、再生可能エネルギーの要求が増えている。様々な再生可能エネルギー源から、太陽エネルギーは化石燃料にとって代わる新たなエネルギー源として期待されており、というものの、枯渇のないクリーンエネルギーを供給するからである。太陽エネルギーは、汚染を生ずることなしに電気エネルギーに変換される。言い換えると、太陽エネルギーは最も有望な再生可能エネルギー源である。

【0003】

一般に、太陽電池は、太陽エネルギーを電気エネルギーに変換するために使用される。従来の太陽電池は半導体材料より成る。特に、シリコンを用いる太陽電池は、市場の主流である。太陽電池の光電変換効率や対費用効果は徐々に改善される。しかしながら、従来の太陽電池の光電変換効率や対費用効果は未だ充分とは言えない。結果として、多くの学術施設及び製造業者が多くの努力を元の太陽電池の外形を改善することにつぎ込み、また、パフォーマンスを高め製造原価を減らすために新たな太陽電池の外形を探すことにつぎ込んでいる。例えば、色素増感太陽電池(DSSC)は、候補の太陽電池の一つであり、というものの、色素増感太陽電池の製造原価は、従来のシリコンを用いる太陽電池の製造原価の1/10から1/5と低いためである。さらに、色素増感太陽電池を高圧の真空環境で製造する必要がないため、色素増感太陽電池の製造環境は従来の色素増感太陽電池より厳しくない。

【0004】

色素増感太陽電池は、化学反応から生じる光電流を生成するための染料を用いた光増感剤の光励起を使うフォト電気化学システムである。一般的に、色素増感太陽電池は、基板、透明導電性フィルム、半導体フィルム、染料、電解質及び対電極を備える。動作原理は以下である。最初に、二酸化チタン又は酸化亜鉛の半導体フィルムが特別な光吸収染料を用いて塗布される。染料が日光に照らされるとき、染料の電子が基底状態から励起状態に励起される。励起電子は、自由電子となるために半導体フィルムの伝導体に挿入される。これらの自由電子は、半導体フィルムに接続された導電ガラス又は導電プラスチック(導電ポリマー)を通して流れ出る。その結果、電流が生成される。電解質は、染料とは別側に配置される。電子を失った染料の分子は、その元の状態に復帰するため、電解質から電子を受ける。それから、染料から流れ出る電子が経路を通り、電解質に接触する白金電極に至る。その結果、電解質はこれらの自由電子を受け取り、完全なループが形成される。色素増感太陽電池では、感光性の染料の塗布方法や構造が、光電変換効率及び色素増感太陽電池の安定性に影響するだろう。さらに、感光性の染料の選択は、色素増感太陽電池のコストに大いに関連し、太陽電池の発展の潜在性にも関連する。

【0005】

有機の感光性の染料は、その高い吸収率、安易な修正、調節可能な光物理特性によって太陽電池の発展に貢献している。発明者は、US出願の2010/0125136 A1において、感光性のポルフィリン系染料を記述した。ポルフィリンは、人工葉緑素と見なされる。葉緑

素は、植物で見つけられる緑色素であり、例えば、二酸化炭素と水から酸素と炭水化物を生成する光合成を開始するために植物が光を吸収できるようにする。ポルフィリンは色素増感太陽電池の中で同じような役割を果たし、例えば、可視光や近赤外光のエネルギーを電気エネルギーに変換する。色素増感太陽電池の中でポルフィリン分子を使う利点は、二酸化チタンの利用、日光の幅広い吸収帯域、及び励起電子のより長い寿命に、励起電子の適切なエネルギーレベルを含む。しかしながら、ポルフィリンを使う従来の太陽電池は、十分な利点を得ていない。ポルフィリン分子は容易に集約され光電変換効率に影響することが分かっている。

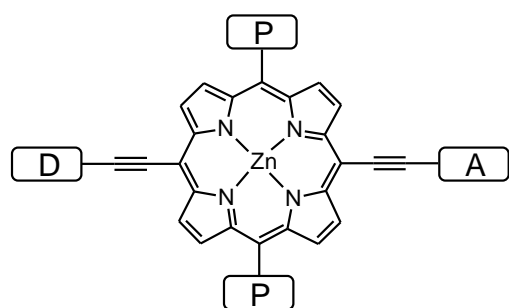
【0006】

従って、本願発明に示す貴重な感光性のポルフィリン系染料は、色素増感太陽電池のような光電変換装置のための感光性染料の特性を改善するために発展される。光電変換効率、太陽電池の安定性、合成の簡易性、コスト効果の間のバランスは色素増感太陽電池の商業的競争力を強化する。

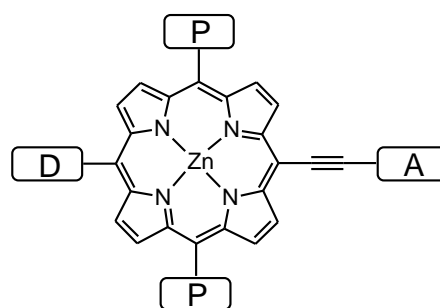
【発明の概要】

【0007】

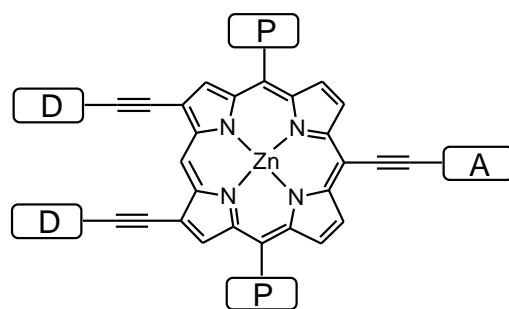
色素増感太陽電池のような光電変換装置のための感光性のポルフィリン系染料が供される。感光性のポルフィリン系染料は以下の構造式を有する。



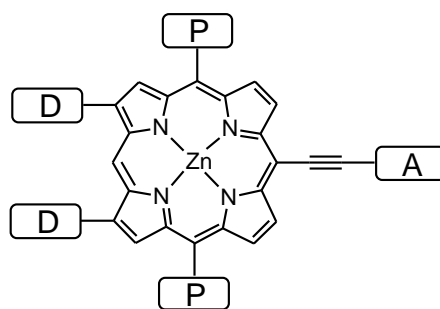
(I),



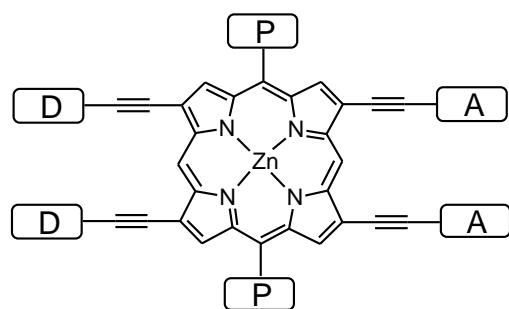
(II),



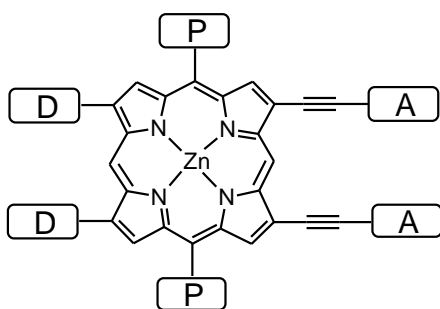
(III),



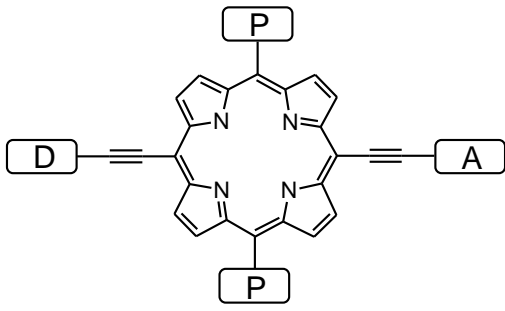
(IV),



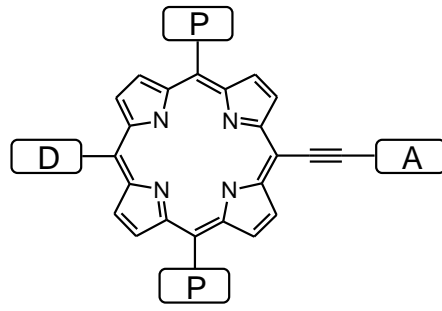
(V),



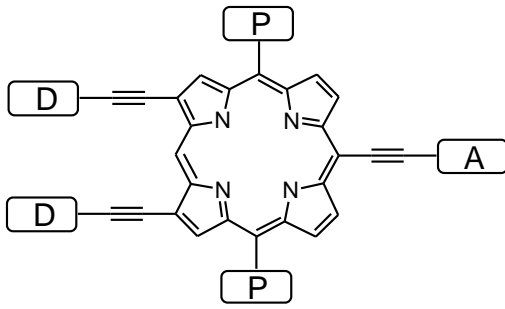
(VI),



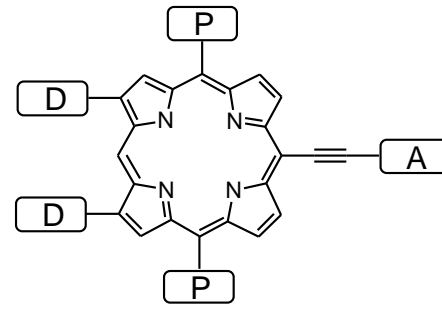
(VII),



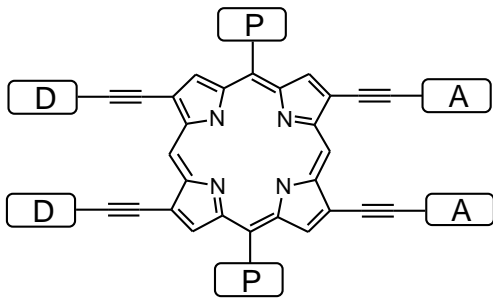
(VIII),



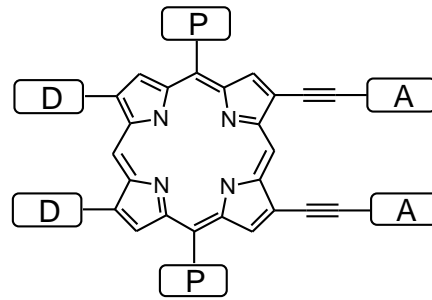
(IX),



(X),

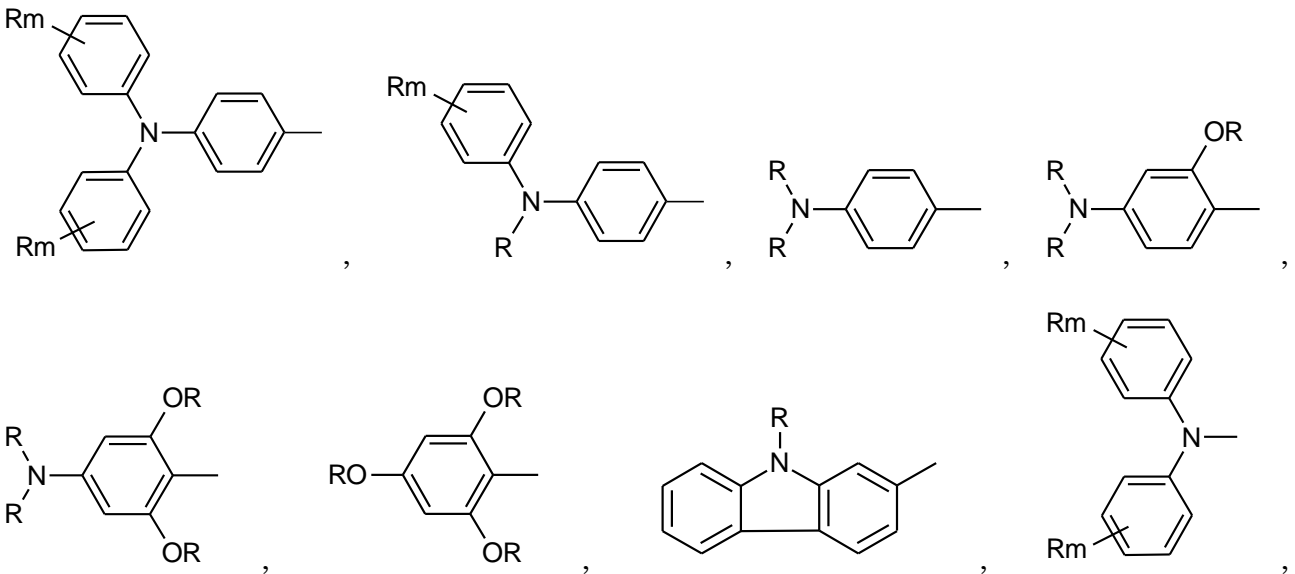


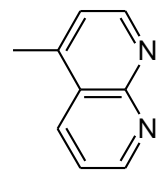
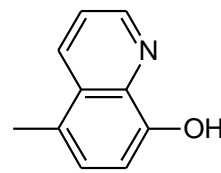
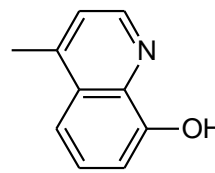
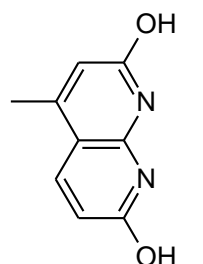
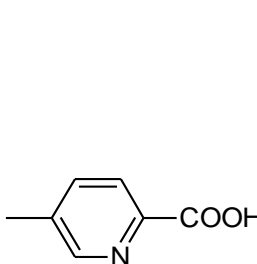
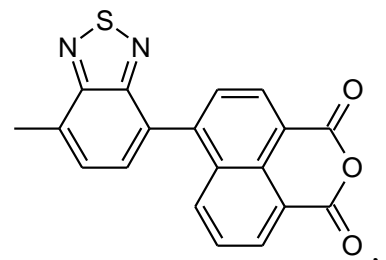
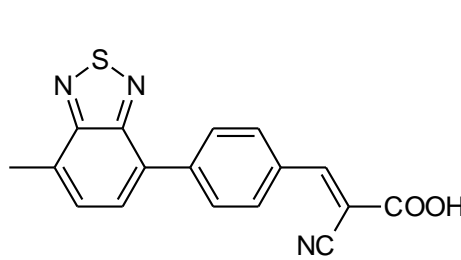
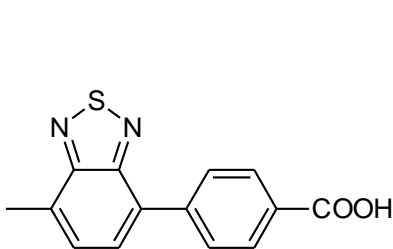
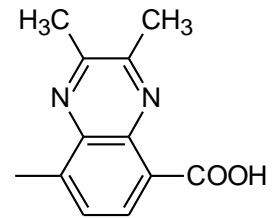
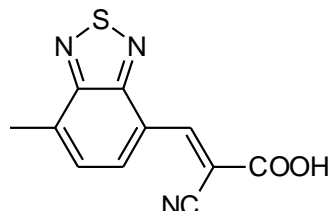
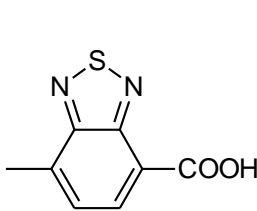
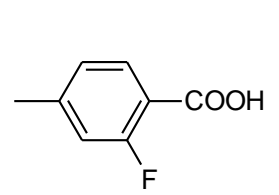
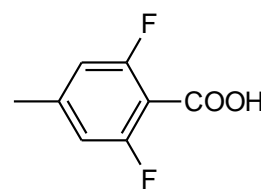
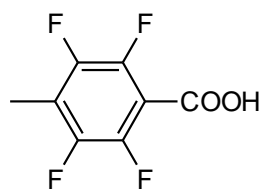
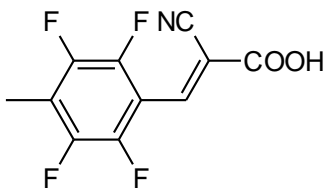
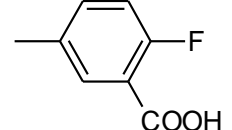
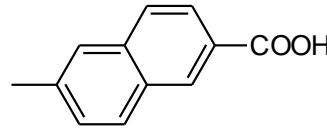
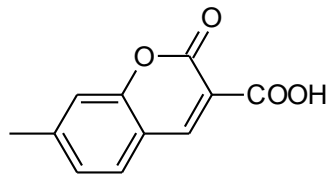
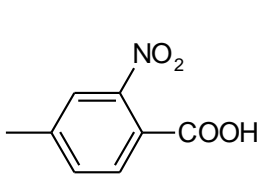
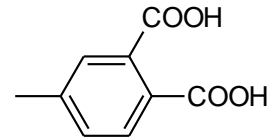
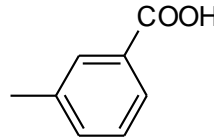
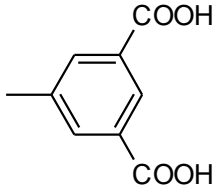
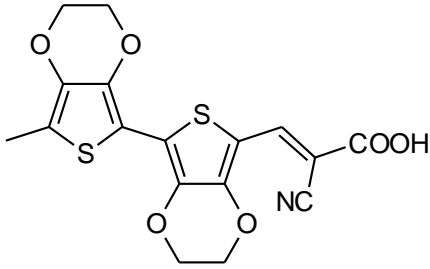
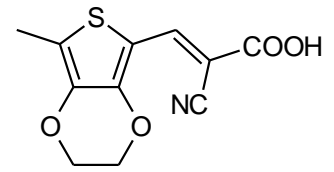
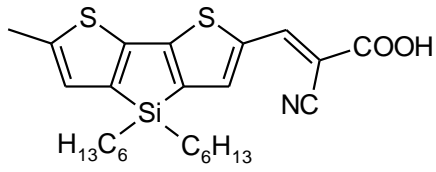
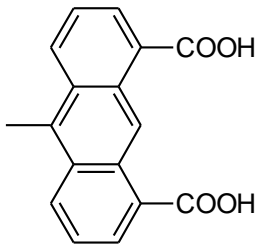
(XI) 又は

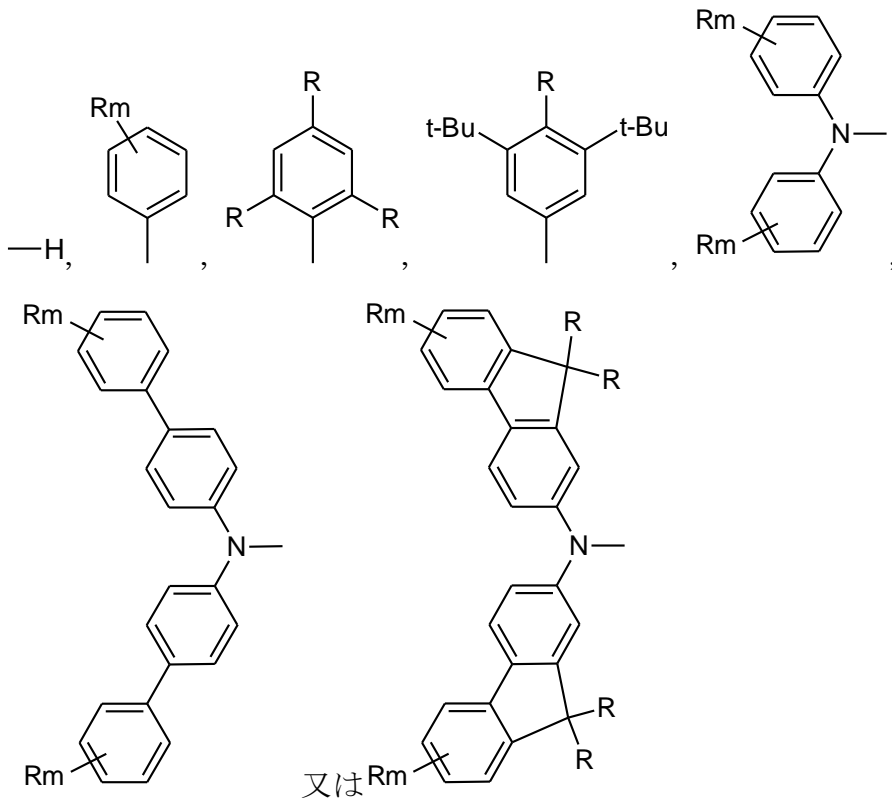


(XII).

Dは以下の構造式の電子供与体ユニットを示す。



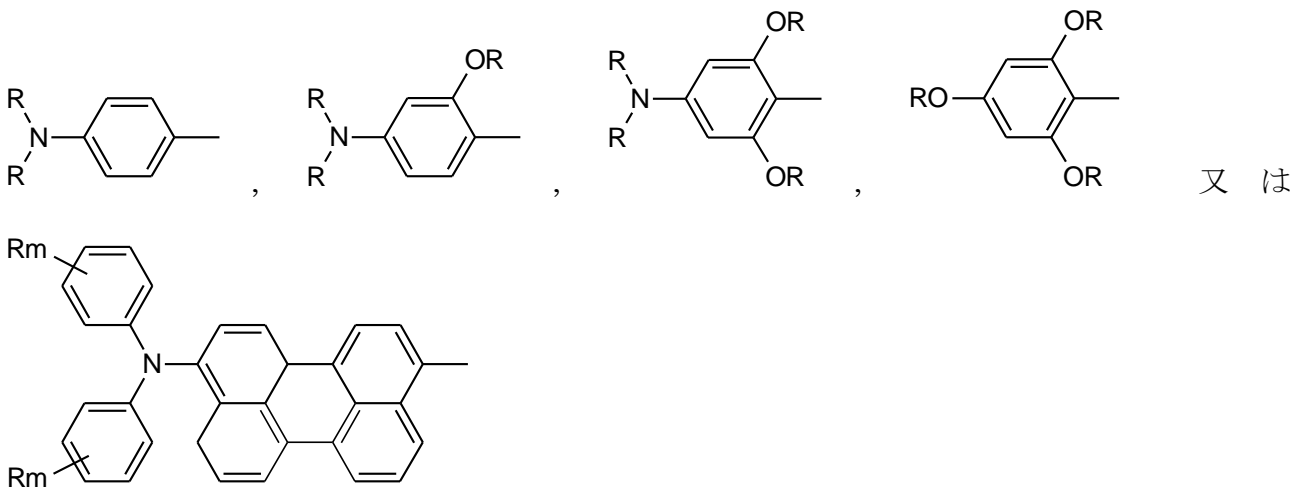




ここで、 $R=C_nH_{2n+1}$, $C_nH_2F_{2n-1}$, OC_nH_{2n+1} 又は $OC_nH_2F_{2n-1}$, $n=0\sim 16$ 及び $m=0\sim 5$ である。同じ構造式での2つの遮断ユニットPは同一又は異なるものとなる。

【0008】

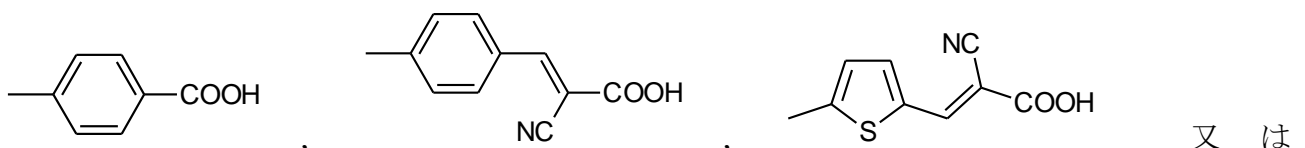
実施形態において、電子供与体ユニットDは以下の構造式を有する。

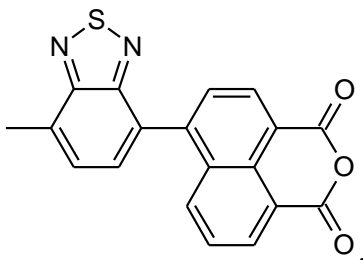


ここで、 $R=C_nH_{2n+1}$ 又は OC_nH_{2n+1} , $n=0\sim 16$ 及び $m=0\sim 5$ である。

【0009】

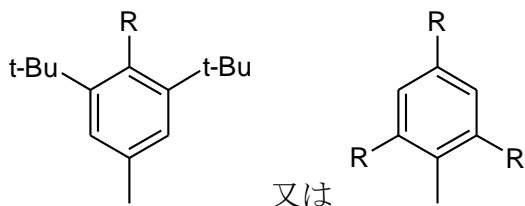
実施形態において、電子授与体ユニットAは以下の構造式を有する。





【0010】

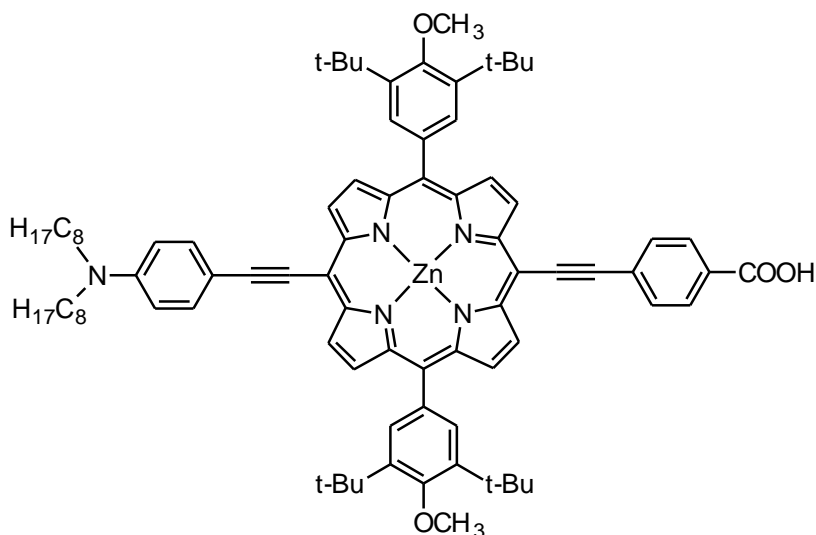
実施形態において、遮断ユニットPは、



であり、ここで、 $R=C_nH_{2n+1}$, $C_nH_2F_{2n-1}$, OC_nH_{2n+1} 又は $OC_nH_2F_{2n-1}$, $n=0\sim 16$ である。

【0011】

色素増感太陽電池のような光電変換装置のための感光性のポルフィリン系染料が供される。感光性のポルフィリン系染料は、以下の構造式を有する5-(4-カルボキシフェニルエチニル)-15-(4-(N,N-ジオクチルアミノ)フェニルエチニル)-10,20-ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II)である。



【0012】

上述した感光性のポルフィリン系染料を含む色素増感太陽電池が供される。感光性のポルフィリン系染料は、半導体フィルム上に塗布され、光増感剤として用いられる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

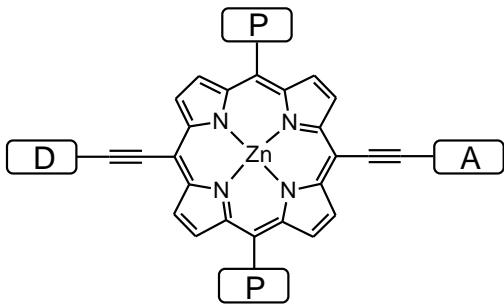
本願発明を、以下の形態を参照してより詳細に説明する。以下の本願発明のより好ましい形態の記載は、図面や説明のみの目的のためにここで提供されることに留意されたい。包括的若しくは開示された詳細な形に限定されることを意図したものではない。

【0014】

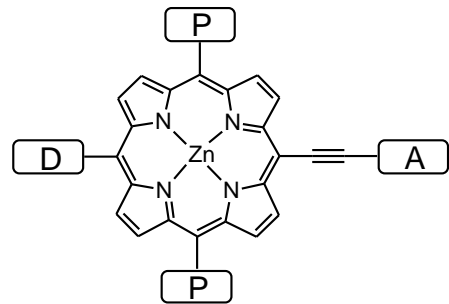
本願発明は、光電変換を補助する染料の感光性を利用する光電変換装置（例えば色素増感太陽電池）に適した感光性のポルフィリン系染料を供する。色素増感太陽電池の光電変換効率を高めるため、感光性染料の電子を日光で励起させ得るだけでは十分ではない。加えて、励起状態にある電子のエネルギーレベルが半導体フィルム（例えば二酸化チタン）の原料のエネルギーレベルに適合すべきである。結果として、励起された電子が電流を生成するための半導体フィルムに移される。さらに、光電変換効率を高めるため、感光性染料の吸収スペクトルの吸収範囲を、より多くの太陽エネルギーを吸収するため、可能な限り広げるべきである。

【0015】

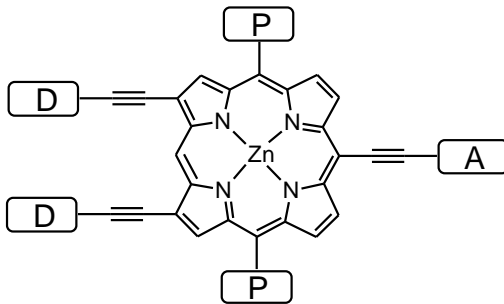
上記要求を満たすために、本願発明は、半導体フィルム上に塗布され、また光増感剤として使用される貴重な感光性のポルフィリン系染料を供する。感光性のポルフィリン系染料のこれら一連のものは、以下の構造式(I)~(XII)の一つを有するエチニルブリッジのポルフィリン染料であり、ポルフィリン中心は、メチンブリッジ(=CH-)を介して相互接続された、4つの調節されたピロール・サブユニットを有する。



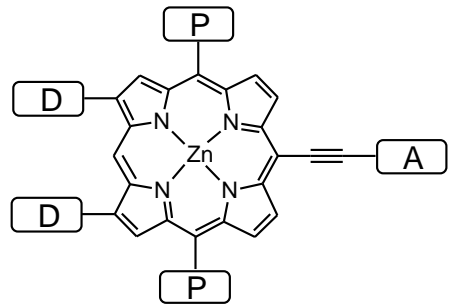
(I),



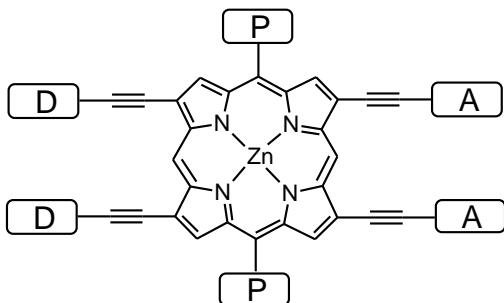
(II),



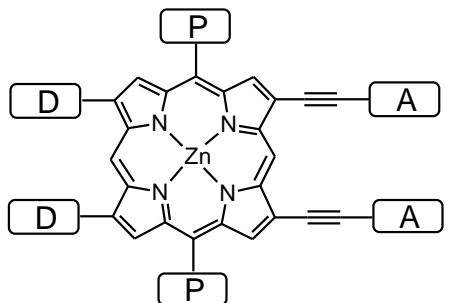
(III),



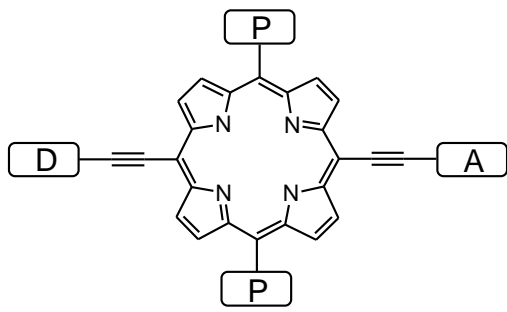
(IV),



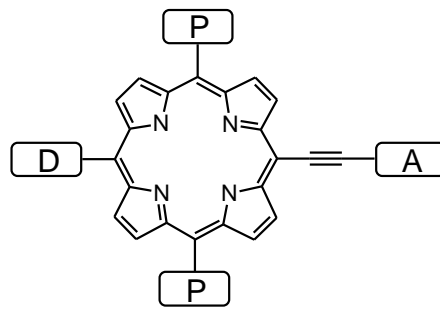
(V),



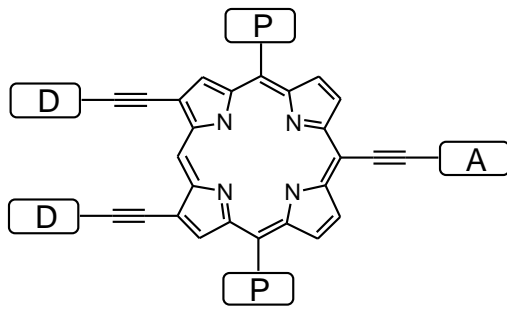
(VI),



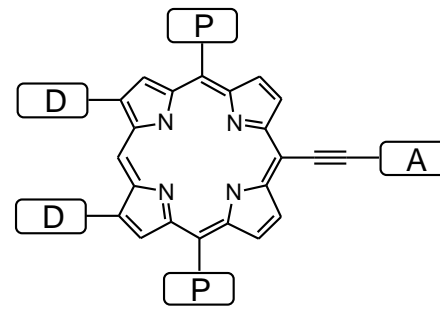
(VII),



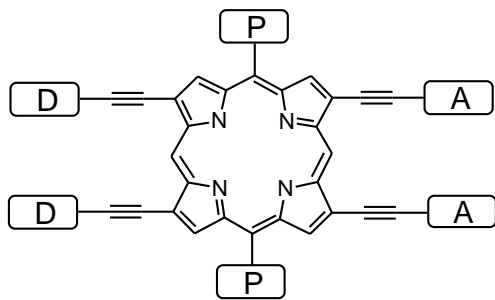
(VIII),



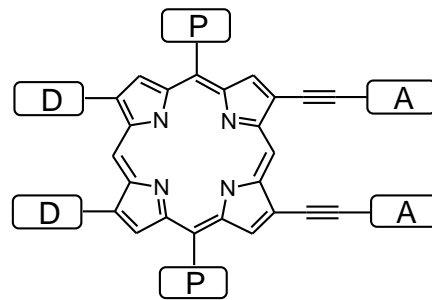
(IX),



(X),



(XI) 及び



(XII).

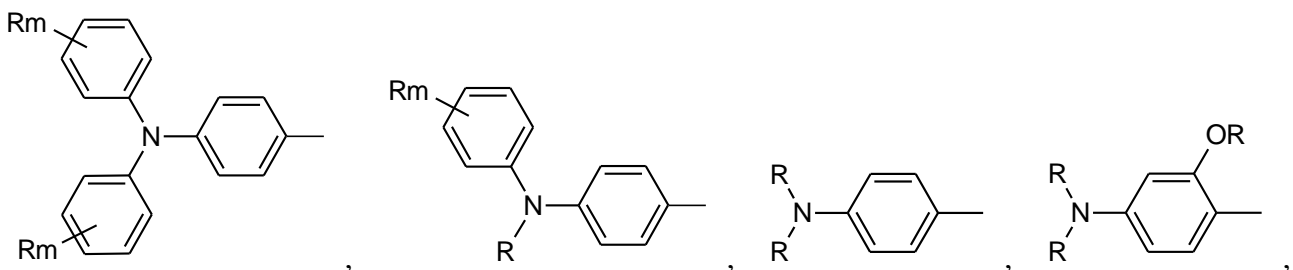
Dは電子供与体ユニット、Aは電子授与体ユニット、Pは遮断ユニットを示す。構造式の一つにおいて、2つの電子供与体ユニットD、2つの電子授与体ユニットA、又は2つの遮断ユニットPがあるなら、同じ種類の2つのユニットは同一又は異なるものとなることができる。

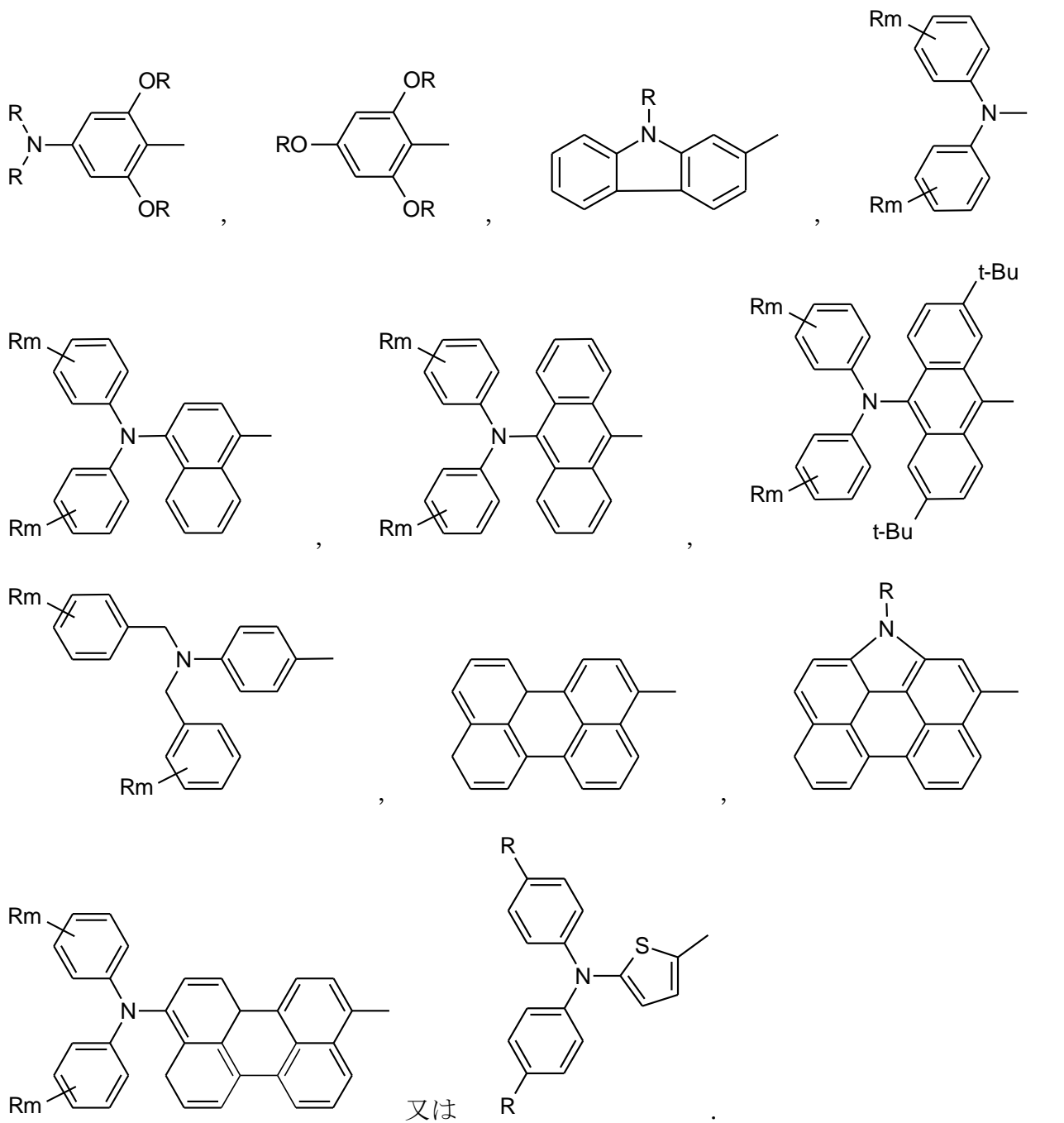
【0016】

ユニットD、A及びPの夫々の構造は、後述に詳細を説明する。

【0017】

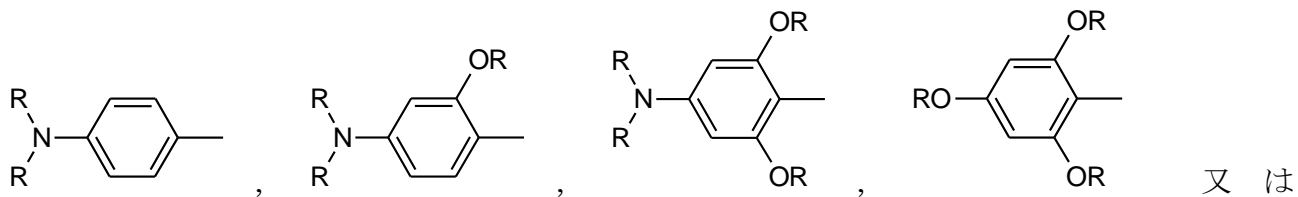
電子供与体ユニットDは、以下の構造式を有する電子供与グループを含む。

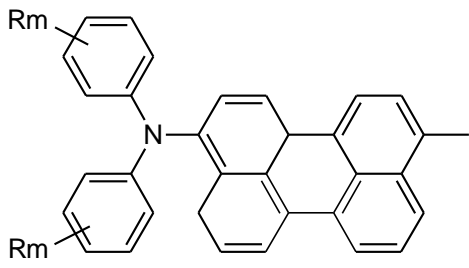




【0018】

より好ましい形態では、電子供与体ユニットDの電子供与グループは、以下の構造式を有する。

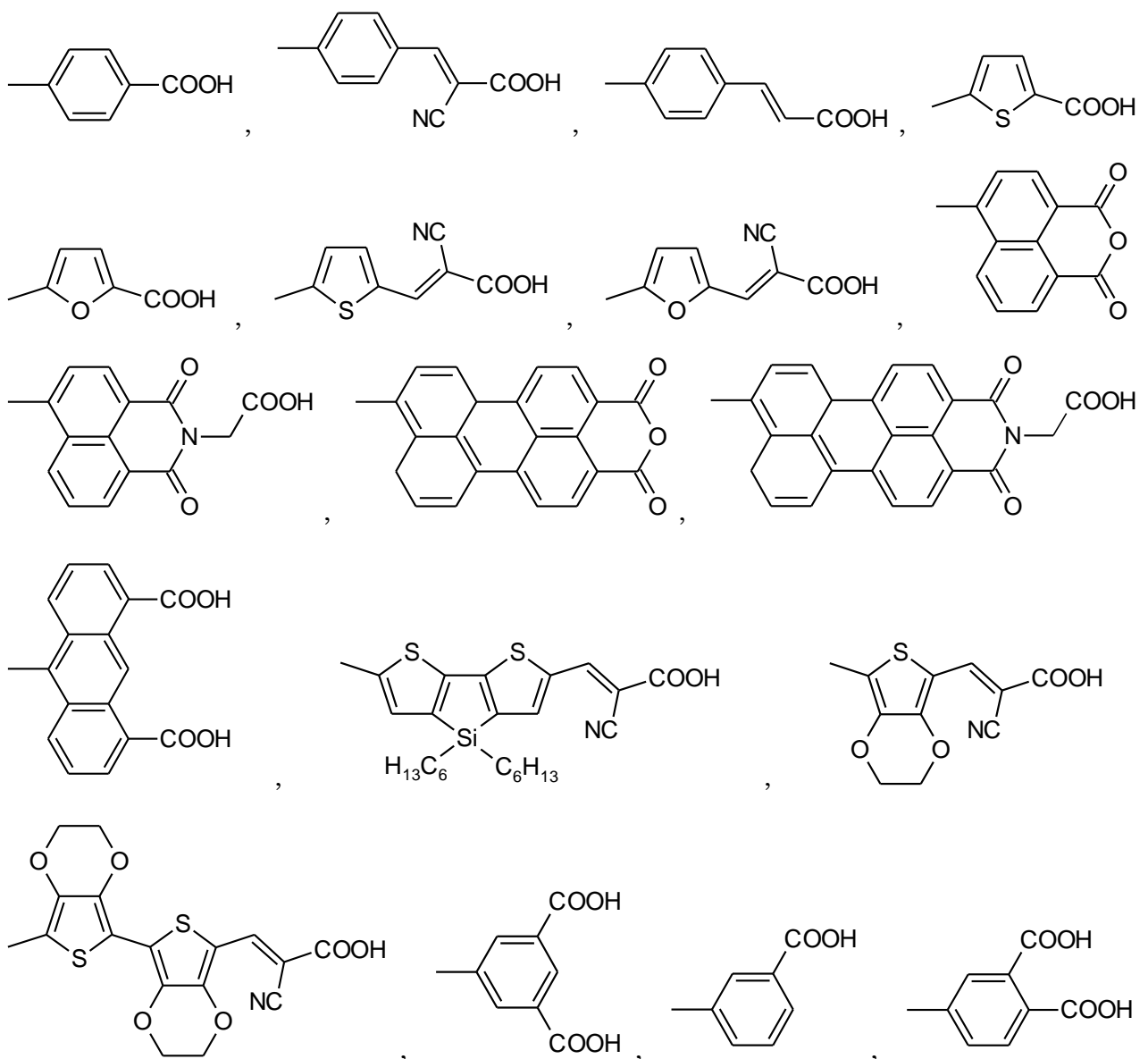


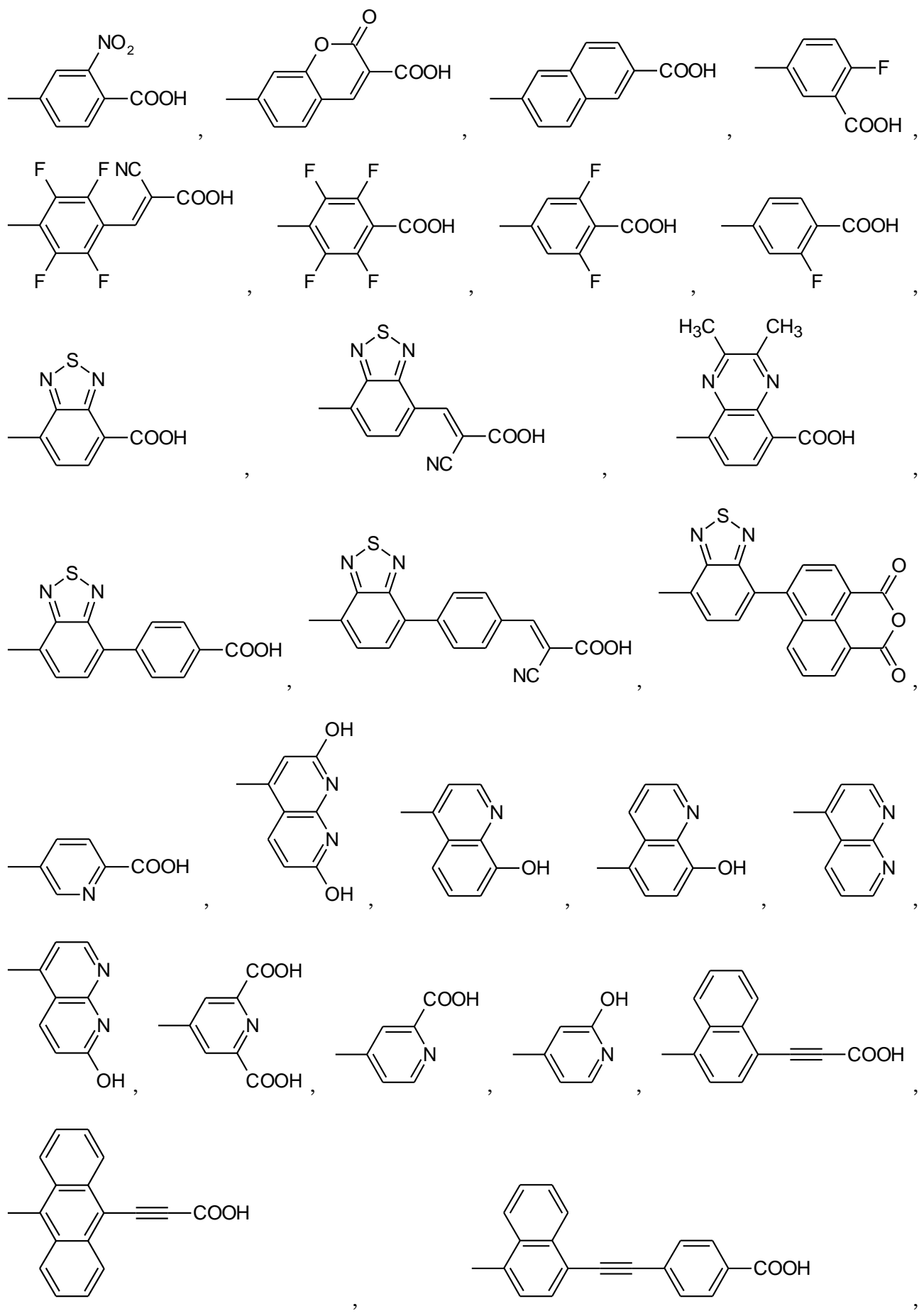


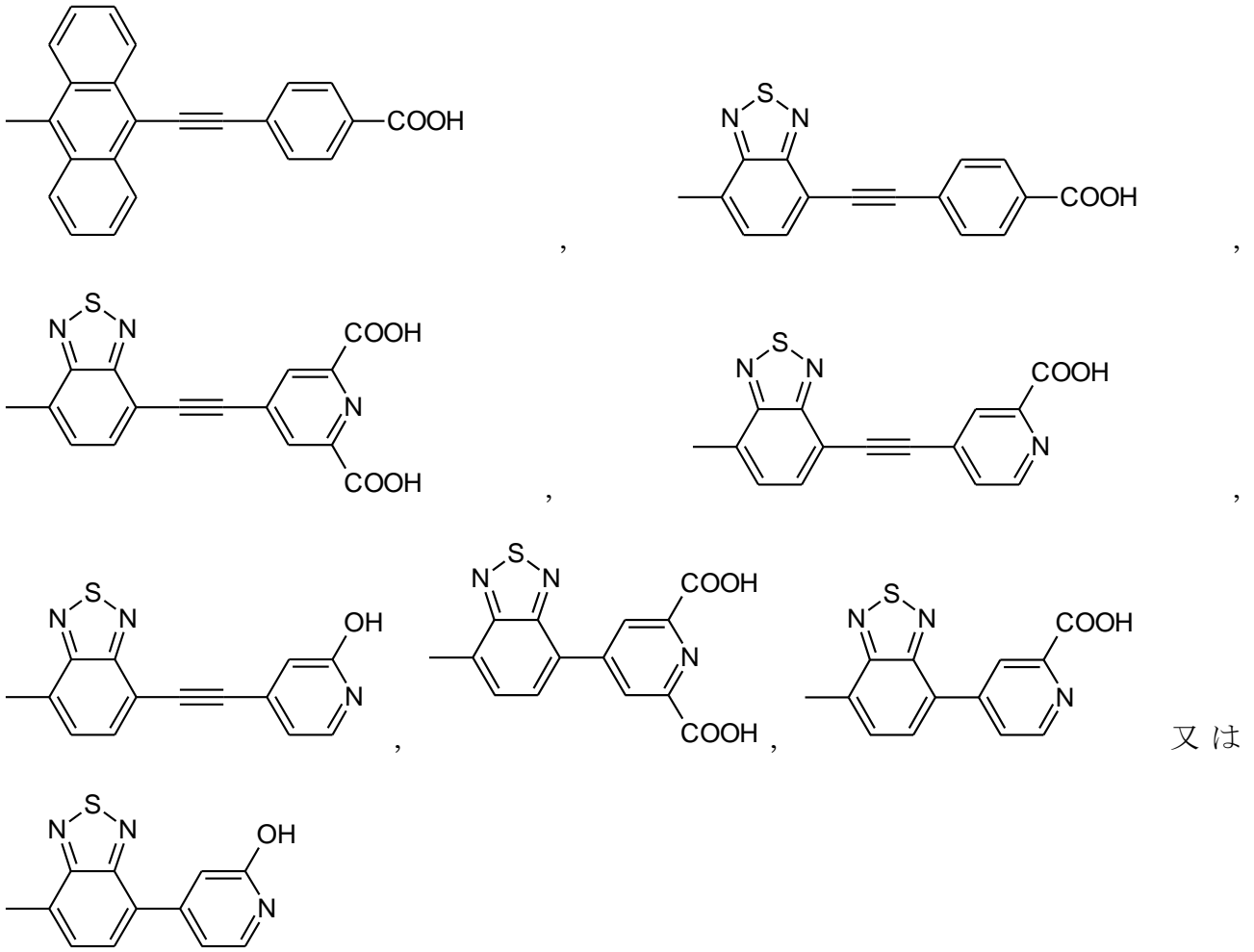
ここで、 $R=C_nH_{2n+1}$ 又は OC_nH_{2n+1} , $n=0\sim 16$ 及び $m=0\sim 5$ である。

【0019】

電子授与体ユニットAは、電子吸引性グループを含む。電子供与体ユニットDの電子供与グループ、及び電子授与体ユニットAの電子吸引性グループは、凝集問題を克服するため、感光性のポルフィリン系染料を改善するためにプッシュプル構成を形成する。電子授与体ユニットAの電子吸引性グループは、以下の構造式を有する。

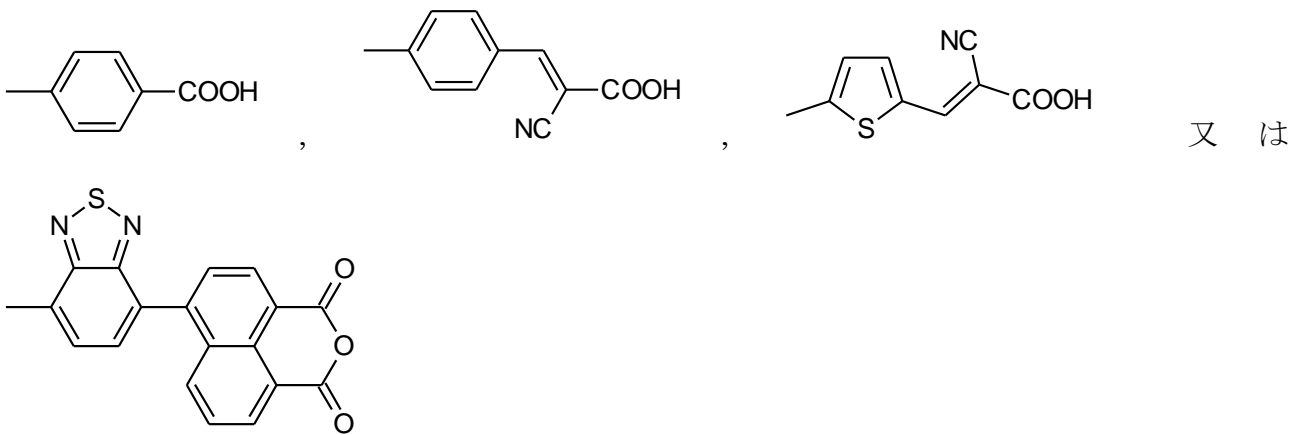






【0020】

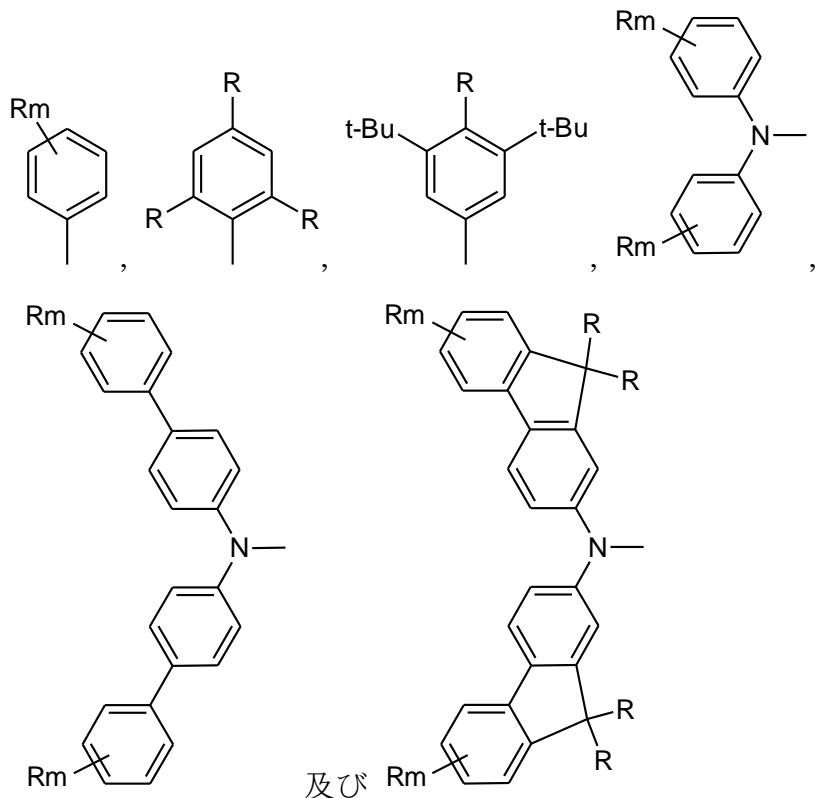
より好ましくは、電子授与体ユニットAの電子吸引力性グループは、以下の構造式を有する。



【0021】

遮断ユニットPは、ポルフィリン分子の凝集を防ぐために、ポルフィリン系染料のポルフィリン分子の間隔を保つために使用される。遮断ユニットPは、さらに、電解質が二酸化チタンの半導体フィルムに接近して正電荷及び負電荷の再結合が生じることを防止する。従って、太陽電池の光電変換効率が改善される。遮断ユニットPは、限定するものではないが、アリル属、特に、長い炭素鎖を有するアリル属を含むかもしれない。実際には、

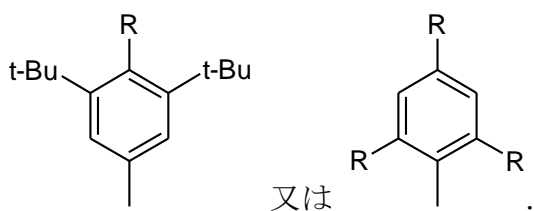
感光性のポルフィリン系染料のいくつかのユニット（例えば、電子供与体ユニットD又は電子授与体ユニットA）が様々な置換に起因して凝集現象を減らすかもしれないため、遮断ユニットPは省略でき（例えば、遮断ユニットPは水素原子Hとして考えられる）、又は置換され若しくは置換されないフェニルグループやアルキルグループのような単純なグループである。遮断ユニットPが必要ななら、以下の遮断ユニットの一つから選択される。



ここで、 $R=C_nH_{2n+1}$, $C_nH_2F_{2n-1}$, OC_nH_{2n+1} 又は $OC_nH_2F_{2n-1}$ 、 n は $0\sim 16$ 、 m は $0\sim 5$ である。同じ構造式の2つの遮断ユニットPは異なり、又は同じ遮断ユニットPかもしれない。

【0022】

より好ましい形態では、遮断ユニットPは、もしあれば、以下の構造式を有する。

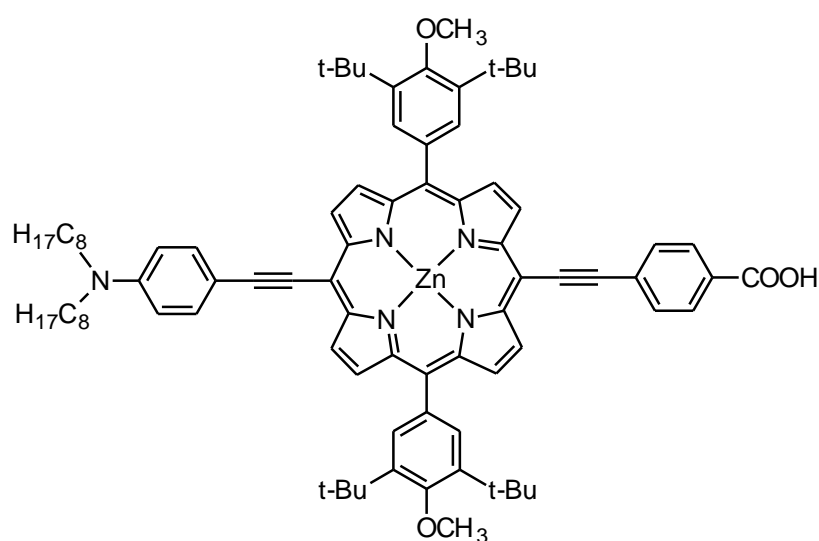


【0023】

電子供与体ユニットDの電子供与体グループ、電子授与体ユニットAの電子吸引性グループは、感光性のポルフィリン系染料の実効性を改善することができるプッシュプル構成を形成する。さらに、仮に電子授与体ユニットA及び電子供与体ユニットDが巨大な官能基グループであるなら、感光性のポルフィリン系染料の吸収スペクトルの吸収帯は、日光の吸収効率を増加するために拡大される。感光性のポルフィリン系染料が太陽電池に適用される際のコスト、生産過程、光電変換効率、太陽電池の安定性や他の要因のバランスが、競争力を維持するために考慮されるべきであることに留意されたい。

【0024】

化合物において、電子供与体ユニットD、電子授与体ユニットA、及び遮断ユニットPのそれぞれは、直接ポルフィリンの中心に接続した、若しくは、異なる要求を満たすために選択されるかもしれないエチニルブリッジを介してポルフィリンの中心に接続した。例えば、巨大な電子供与体ユニットD、巨大な電子授与体ユニットAではより大きな吸収帯となり、2官能基グループ（例えば、ジヒドロキシ、ジカルボキシ又はジケトン）を有する電子授与体ユニットAでは感光性のポルフィリン系染料及び半導体フィルム（例えば、二酸化チタン半導体フィルム）間のコンビネーションを強化でき、若しくは、よりシンプルなユニットA、D、又はPが生産コスト及び合成の困難性を下げることができる。光電変換効率、合成の困難性及びコストを考慮すると、感光性のポルフィリン系染料のより好ましい例は、下記の構造式で示される、5-(4-カルボキシフェニルエチニル)-15-(4-(N,N-ジオクチルアミノ)フェニルエチニル)-10,20-ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II)である。

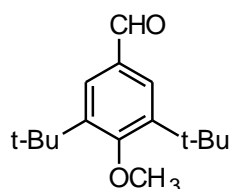


【0025】

感光性のポルフィリン系染料の合成は、ここでは説明の目的のみで記載される。記載される合成は、感光性のポルフィリン系染料が簡単な生産過程であるという有利点を有する。しかしながら、本願に係る感光性のポルフィリン系染料は他の好ましい方法によっても合成され得ることに留意されたい。

【0026】

3, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシベンズアルデヒド (1)

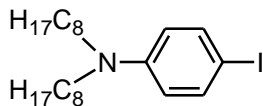


最初に、水酸化ナトリウム (NaH, 1.27g, 53mmol) が、窒素下の 0℃ で乾燥テトラヒドロフラン (THF, 22.5 ml) に溶かされた 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシベンズアルデヒドの溶液中にゆっくりと加えられる。混合物は冷却バスから取り除かれ、反応が 30 分間進む。それから、混合物中の乾燥 THF (9 ml) で溶かされるヨウ化メチル (CH₃I, 5.2 ml, 84mmol) を加える工程、12 時間還流する工程、冷却バスのメタノール (MeOH) で急冷する工程、ジクロロメタン (CH₂Cl₂) で抽出する工程、濃縮する工程、カラムクロマトグラフィー方法 (溶離材としてエチルアセテート:ヘキサン

= 1 : 7を使用)による浄化工程を含む工程が連続的に実行される。黄色液体生成物 (1) が得られる(4.5 g, 87%)。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz)での解析は、¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 9.91 (s, 1H), 7.79 (s, 2H), 3.73 (s, 3H), 1.46 (s, 18H)である。

【0027】

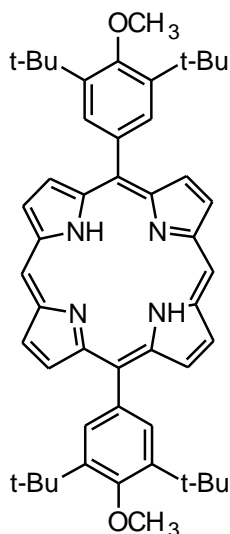
N, N-ジオクチル-4-ヨードベンゼアミン (2)



4-ヨードアニリン(1g, 4.6mmol) 及び炭酸カリウム(K₂CO₃, 1.89 g, 13.7mmol)の混合物が、窒素下でジメチルホルムアミド(DMF, 3ml)中で溶かされ、そしてそれから1-ブロモオクタン(2.43 ml, 13.8mmol)が加えられる。24時間還流する工程、3回ジクロロメタン (CH₂Cl₂) で抽出する工程、無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で乾燥する工程、濃縮する工程、溶離材としてヘキサンを使用したカラムクロマトグラフィー方法による浄化工程を含む工程が連続的に実行される。薄い黄色液体生成物 (2) が得られる(1.33 g, 65%)。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz)での解析は、¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.40 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.40 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 3.23 – 3.15 (m, 4H), 1.54 (d, J = 6.9 Hz, 4H), 1.28 (d, J = 6.4 Hz, 20H), 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 6H)である。

【0028】

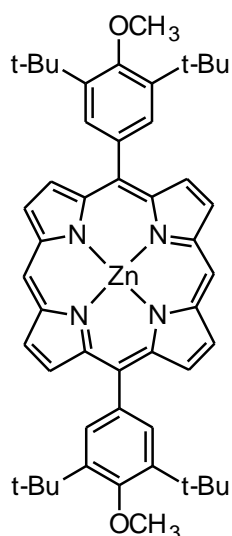
5, 15-ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル) ポルフィリン (3)



ジピロメタン(1.75g, 12mmol)と生成物 (1) (3g, 12mmol)がジクロロメタン(2L)中に溶かされ、遮光状況下で、30分窒素で脱気される。トリフルオロ酢酸(TFA, 0.64ml, 8.4mmol)がゆっくりと混合物に追加され、反応が3.5時間続く。それから、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン(DDQ, 4.09 g, 18mmol)が追加され、反応が2時間続く。トリエチルアミン(NEt₃)で急冷する工程、濃縮する工程、溶離材としてジクロロメタンを使うカラムクロマトグラフィー方法及びジクロロメタン/メタノールでの再結晶による浄化工程を含む工程が連続的に実行される。紫色の固形生成物 (3) が得られる(2.69g, 30%)。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz)での解析は、¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 10.32 (s, 2H), 9.42 (d, J = 4.8 Hz, 4H), 9.16 (d, J = 4.4 Hz, 4H), 8.19 (s, 4H), 4.04 (s, 6H), 1.67 (s, 36H), -3.00 (s, 2H)である。

【0029】

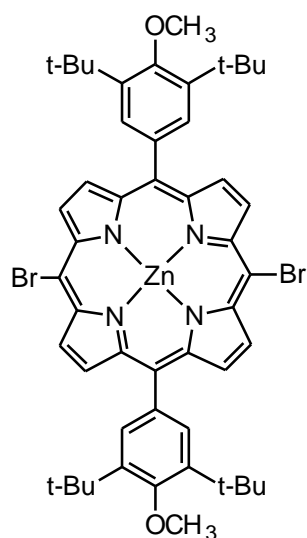
5, 15-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II) (4)



ジクロロメタン(750ml)中に溶かされた生成物(3)(2.6g, 3.5mmol)及びメタノール(75 ml, 10 eq)に溶かされた酢酸亜鉛水和物($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, 7.68g, 35mmol)が混合される。混合物は、室温条件で3時間攪拌され、ロータリー蒸発装置で濃縮される。それから、メタノールが残渣に追加され、生成物(4)(2.8g, 99%)が濾過後得られる。

【0030】

10, 20-ジブromo-5, 15-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II) (5)

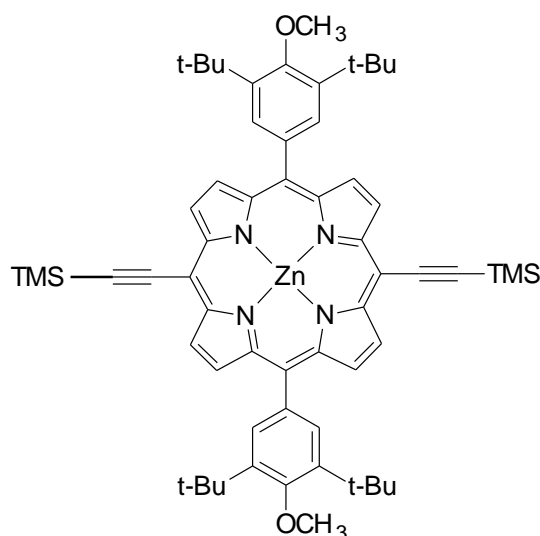


生成物(4)はジクロロメタン(750 ml)及びピリジン(25 ml)中に溶かされる。それから、ジクロロメタン(250 ml)に溶かされたN-ブロモスクシンイミド(NBS, 1.56 g, 8.75mmol)がゆっくりと窒素下において溶液に溶かされる。反応の終了の後、溶液はアセトン(75 ml)で冷却され、ロータリー蒸発装置で濃縮される。ジクロロメタン/メタノールで再結晶した後、紫色の固形生成物(5)が得られる(3.09g, 91%)。 1H NMR ($CDCl_3$ / pyridine- d_5 , 400 MHz)での解析は、 1H NMR ($CDCl_3$ / pyridine- d_5 , 400 MHz) 9.66 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H), 8.92 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H), 8.02 (s, 4H), 4.01 (s, 6H), 1.63 (s, 36H)である。

【0031】

5, 15-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル) - 10, 2

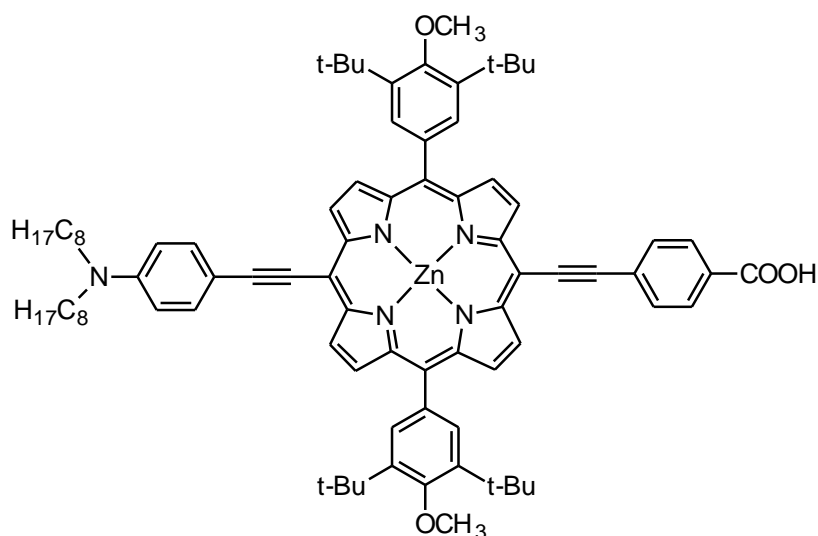
0-ビス(トリメチルシリルエチニル)ポルフィリナト亜鉛(II) (6)



生成物(5) (1g, 1mmol)、二塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 70mg, 0.1mmol)、ヨウ化銅(I) (CuI , 19 mg, 0.1mmol)、及びトリメチルシリルアセチレン(57ml, 4mmol)が窒素下で THF (38ml) 及び NEt_3 (9ml) に溶かされる。それから、4時間還流する工程、濃縮する工程、カラムクロマトグラフィー方法(ジクロロメタン:ヘキサン=1:5を使用)による浄化工程を含む工程が行われる。ジクロロメタン/メタノールで再結晶した後、紫色の固形生成物(6)が得られる(0.7 g, 70%)。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)での解析は、 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.73–9.70 (m, 4H), 8.99 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H), 8.09–8.07 (m, 4H), 4.04–4.01 (m, 6H), 1.64 (s, 36H), 0.60 (s, 18H)である。

【0032】

5-(4-カルボキシフェニルエチニル)-15-(4-(N,N-ジオクチルアミノ)フェニルエチニル)-10,20-ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II) (7)



生成物(6) (100 mg, 0.085mmol)が THF (3 ml)に溶かされ、そして、テトラ-*n*-

フッ化ブチルアンモニウム(TBAF, 1 M in THF, 0.85 ml, 0.85mmol)が溶液に加えられる。溶液が反応のため20分間攪拌され、そしてそれからロータリー蒸発装置で濃縮される。残渣がクロロメタン及び水で抽出され、無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で乾燥され、生成物(6a) (70 mg, 95%)を得るために濃縮される。生成物(6a)、生成物(2) (43 mg, 0.098mmol)、4-ヨード安息香酸(24.1 mg, 0.098mmol)、トリ(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(Pd₂(dba)₃, 22.3 mg, 0.024mmol)及びトリフェニルアルシン(AsPh₃, 49.6 mg, 0.162mmol)の混合物がTHF (10ml)及びNEt₃ (2ml)に溶かされる。混合物は、10時間還流され、ロータリー蒸発装置で濃縮され、カラムクロマトグラフィー方法(ジクロロメタン:メタノール=20:1を使用)により浄化される。ジクロロメタン/メタノールで再結晶した後、上述の感光性のポルフィリン系染料たる緑色の固形生成物(7)が得られる(48 mg, 40%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)での解析は、¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.68 (dd, J = 7.4, 4.5 Hz, 4H), 8.89 (d, J = 4.5 Hz, 2H), 8.85 (d, J = 4.5 Hz, 2H), 8.26 (s, 2H), 8.05 (s, 2H), 8.02 (s, 4H), 7.82 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.73 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 3.96 (s, 6H), 3.33 (s, 4H), 3.15 (s, 36H), 1.41 – 1.10 (m, 24H), 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 6H)である。

【0033】

上述のように、本願は感光性のポルフィリン系染料、及び色素増感太陽電池を開示する。色素増感太陽電池はコスト効率が良く、というのも、開示した感光性のポルフィリン系染料は合成の容易さの点で競争力があるためである。さらには、電子供与体ユニットD、電子授与体ユニットA、及び遮断ユニットPを含む付属ユニットが、本願の柔軟性を増やすために高い光電変換効率を維持しながら、異なる要求に応じて調整し選択される。

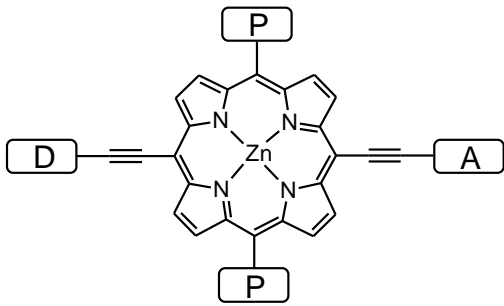
【0034】

本願発明は、最も实际的に好ましい形態となると考えられるものを詳述したが、本願発明は上述した形態に限定されるものではない。反対に、修正や似た構造を取り囲むために最も広い解釈に応じた添付の請求項の内容及び範囲以内を含む様々な修正及び似た構造をカバーするように意図されている。

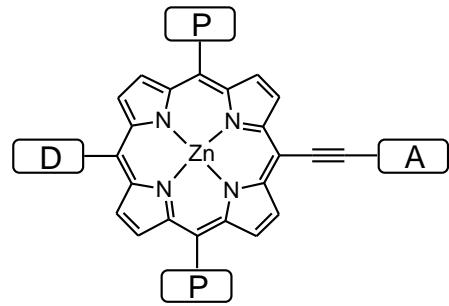
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

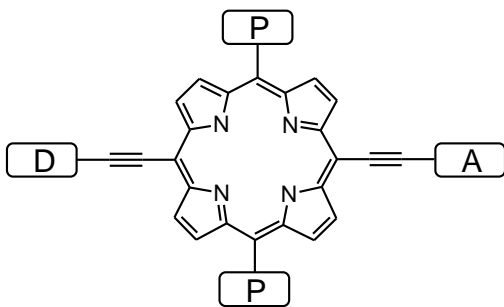
光電変換装置のための感光性のポルフィリン系染料であって、構造式(I), (II), (VII) 及び(VIII)から成るグループから選択する構造式を有する感光性のポルフィリン系染料。



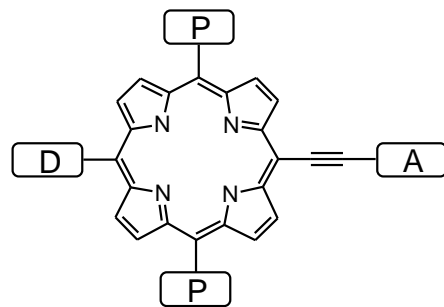
(I),



(II),

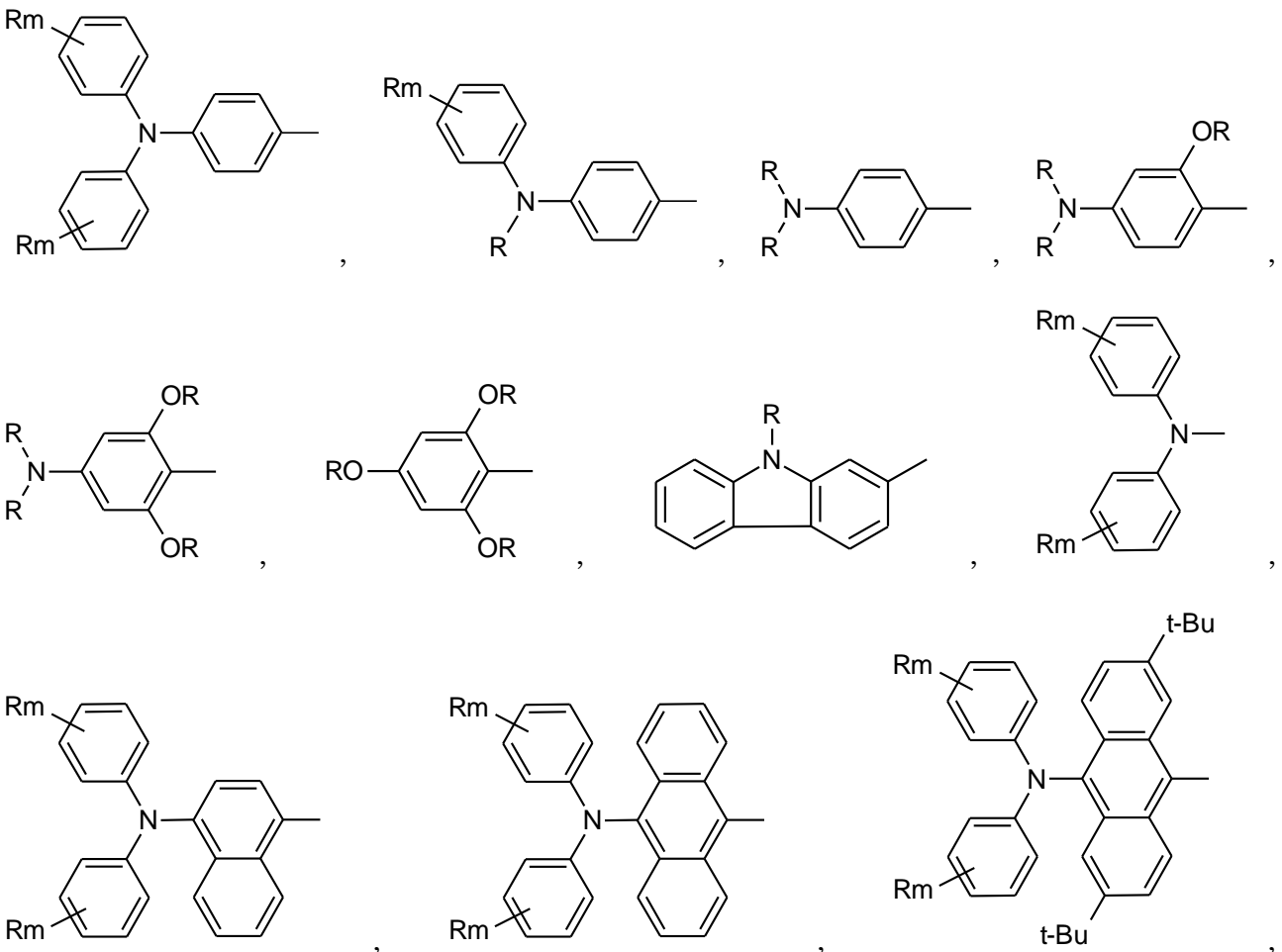


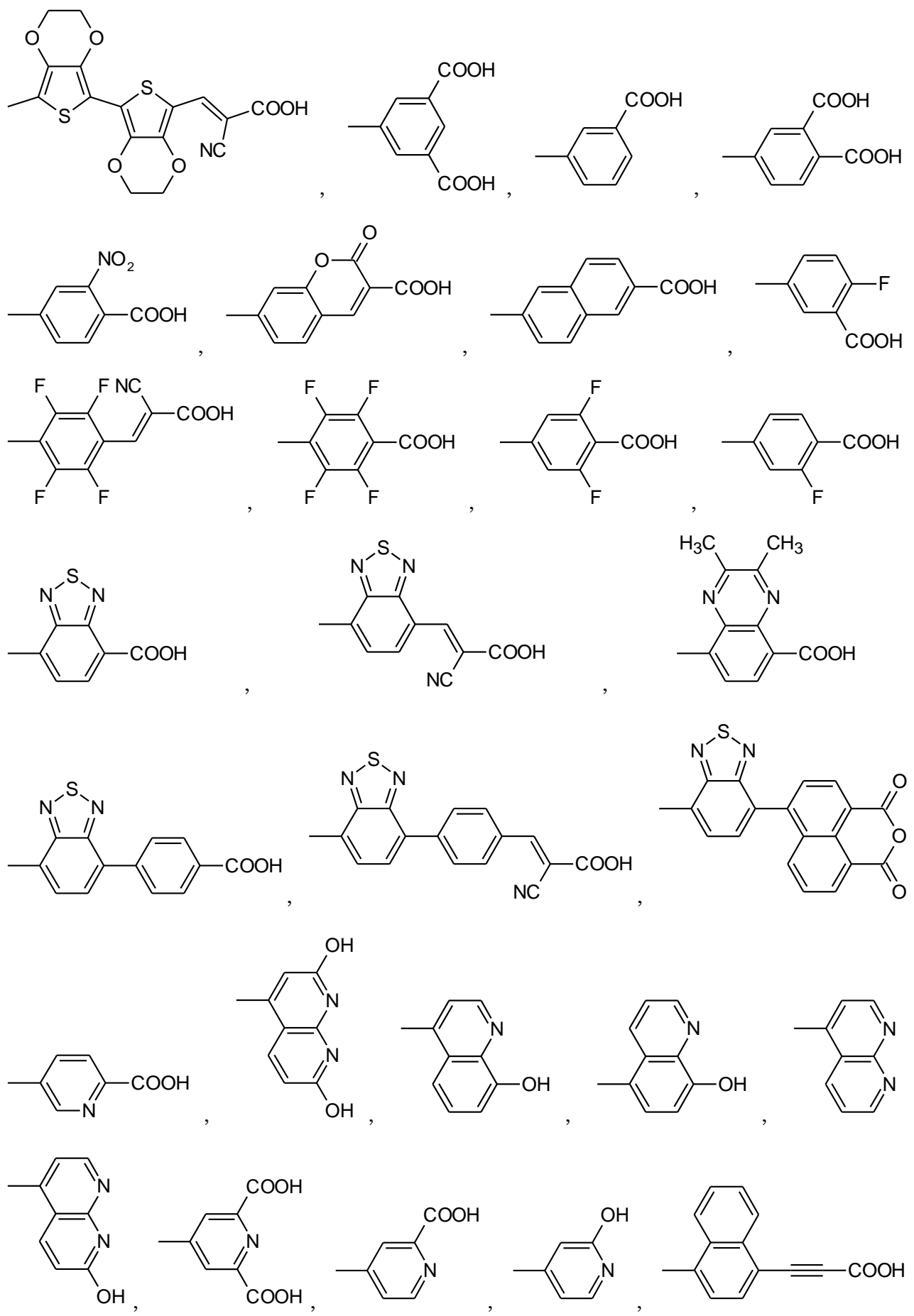
(VII) 及び

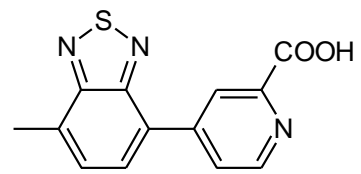
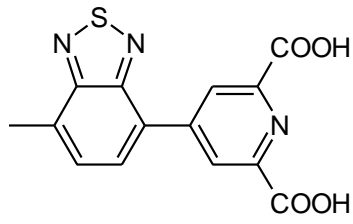
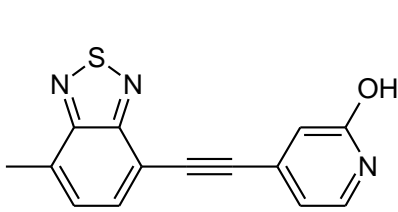
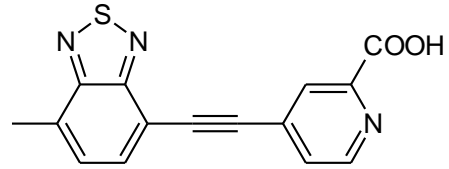
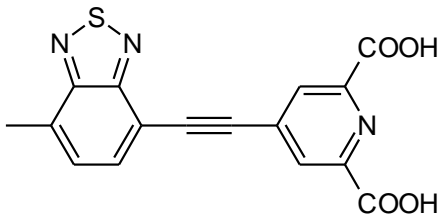
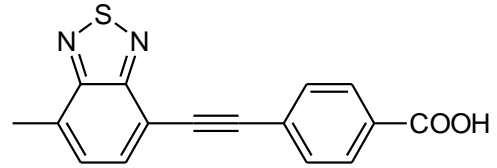
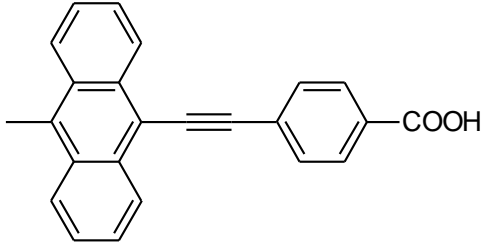
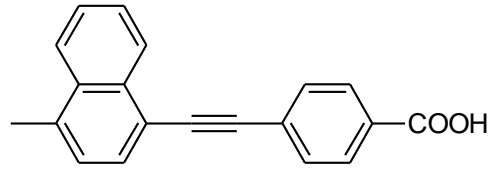
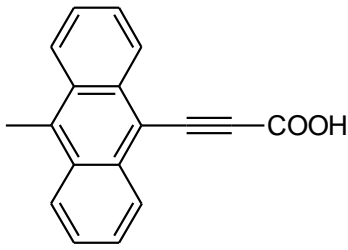


(VIII),

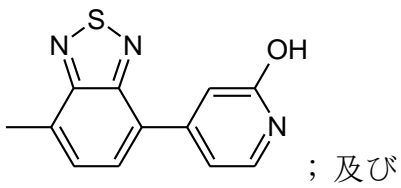
Dは以下から成るグループから選択された電子供与体ユニットを示しており、



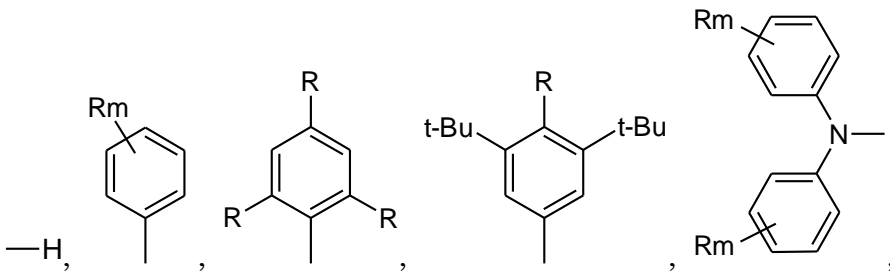


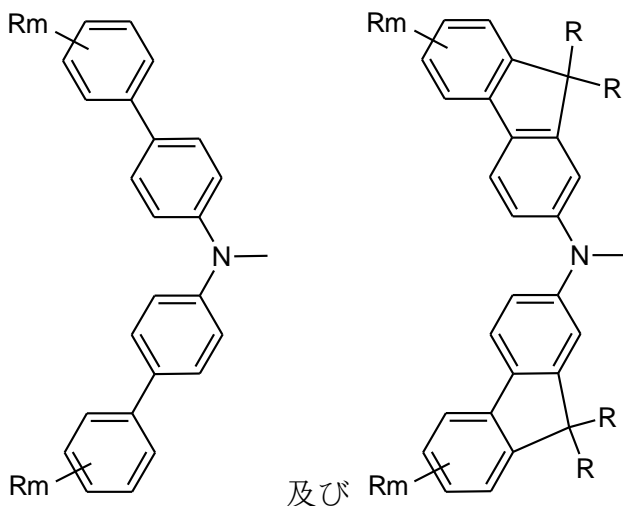


及び



Pは以下から成るグループから選択された遮断ユニットを示しており、

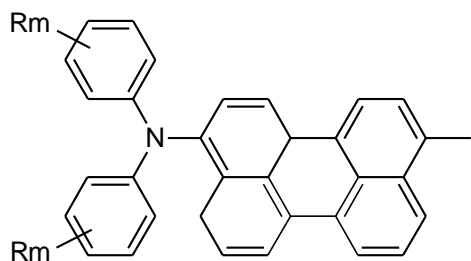
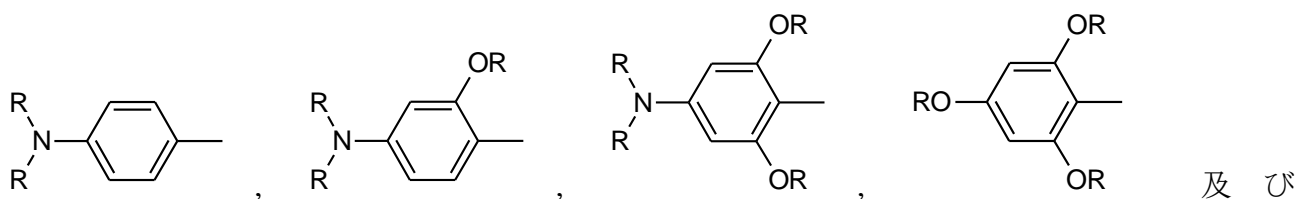




ここで、 $R=C_nH_{2n+1}$, $C_nH_2F_{2n-1}$, OC_nH_{2n+1} 又は $OC_nH_2F_{2n-1}$, $n=0\sim 16$ 及び $m=0\sim 5$ 、各構造式での2つの遮断ユニットPは同一又は異なるものとなる。

【請求項2】

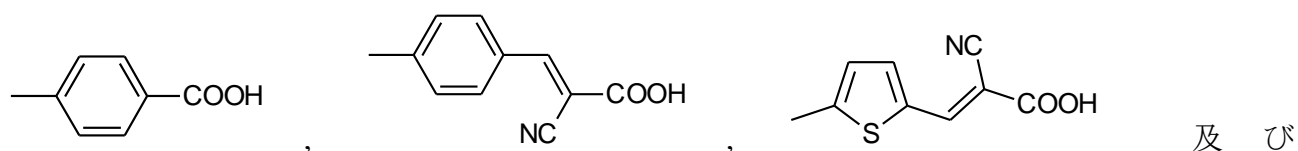
前記電子供与体ユニットDは以下から成るグループから選択された、請求項1記載の感光性のポルフィリン系染料。

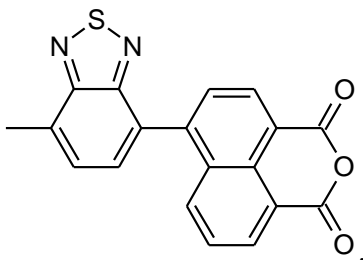


ここで、 $R=C_nH_{2n+1}$ 又は OC_nH_{2n+1} , $n=0\sim 16$ 及び $m=0\sim 5$ である。

【請求項3】

前記電子授与体ユニットAは以下から成るグループから選択された、請求項1記載の感光性のポルフィリン系染料。

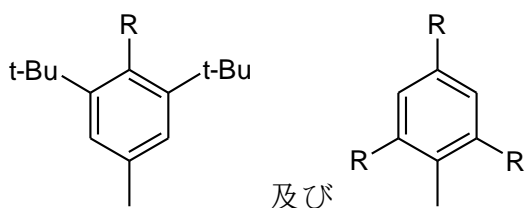




【請求項 4】

前記遮断ユニット P が以下の 1 つである、請求項 1 記載の感光性のポルフィリン系染料

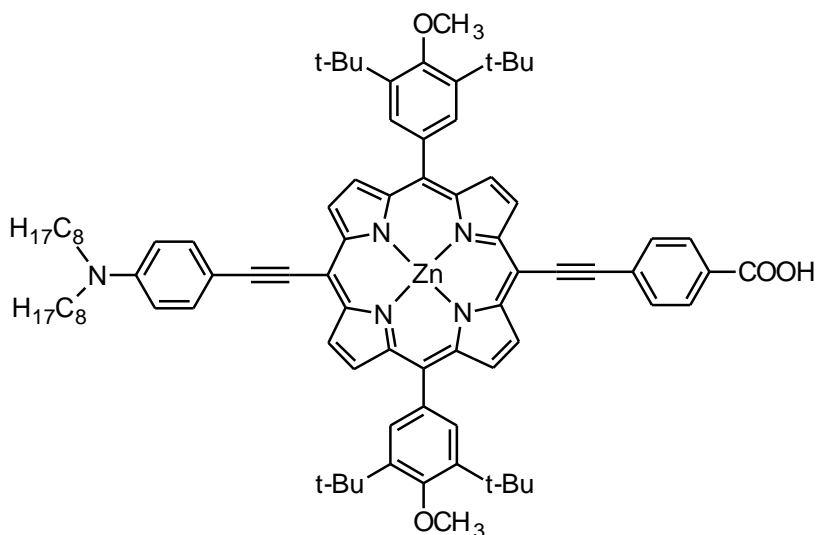
。



ここで、 $R=C_nH_{2n+1}$, $C_nH_2F_{2n-1}$, OC_nH_{2n+1} 又は $OC_nH_2F_{2n-1}$, $n=0\sim 16$ 及び $m=0\sim 5$ である。

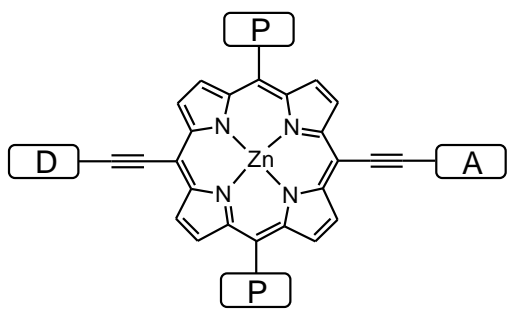
【請求項 5】

前記感光性のポルフィリン系染料は、以下の構造式を有する 5-(4-カルボキシフェニルエチニル)-15-(4-(N,N-ジオクチルアミノ)フェニルエチニル)-10,20-ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II)である、請求項 1 記載の感光性のポルフィリン系染料。

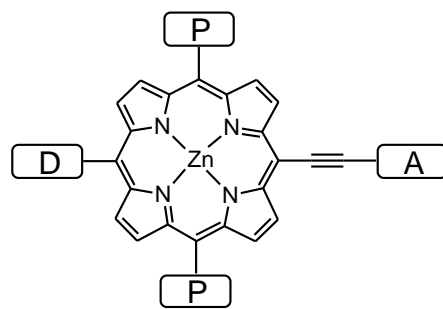


【請求項 6】

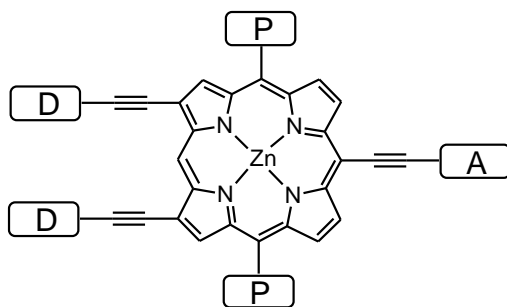
光電変換装置のための感光性のポルフィリン系染料であって、構造式(I)~(XII)から成るグループから選択する構造式を有する感光性のポルフィリン系染料。



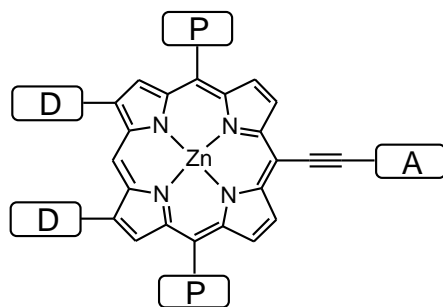
(I),



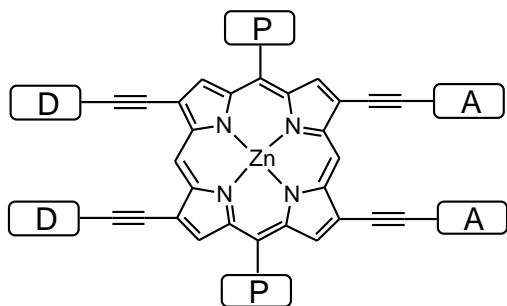
(II),



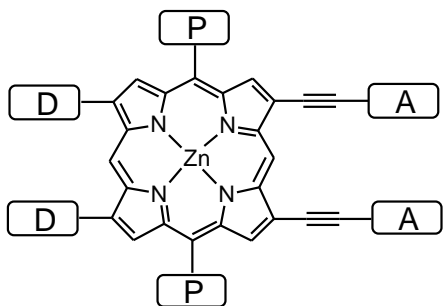
(III),



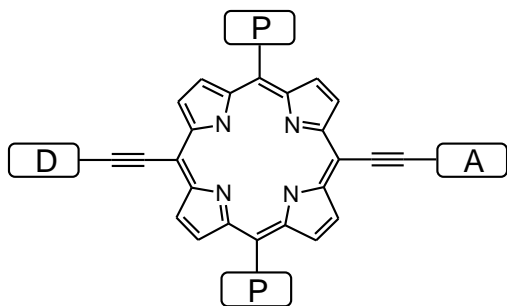
(IV),



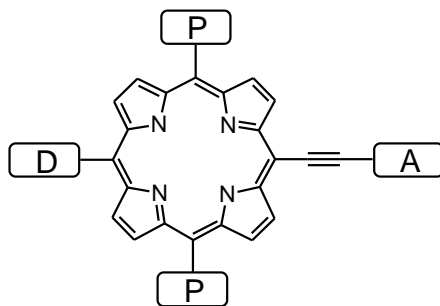
(V),



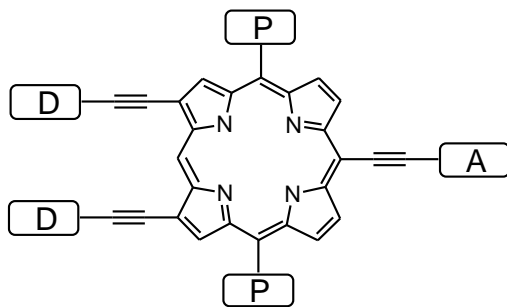
(VI),



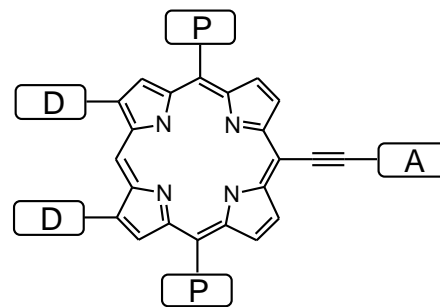
(VII),



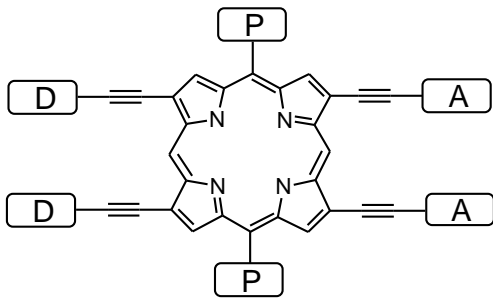
(VIII),



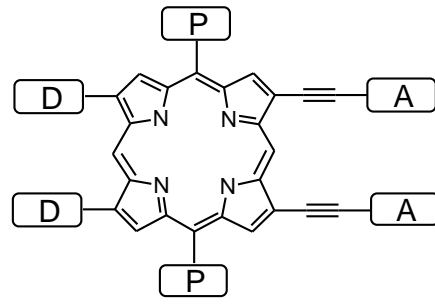
(IX),



(X),

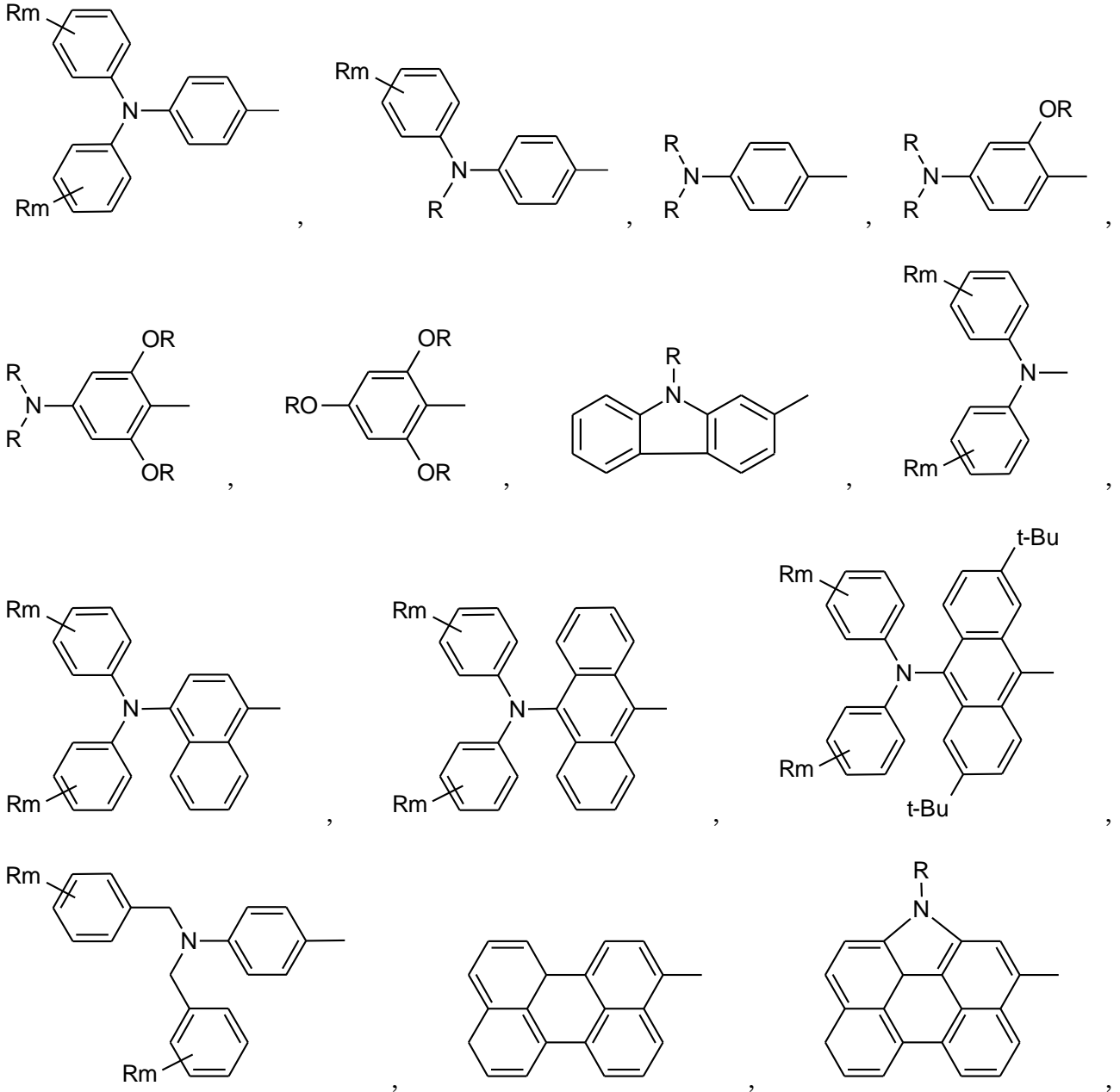


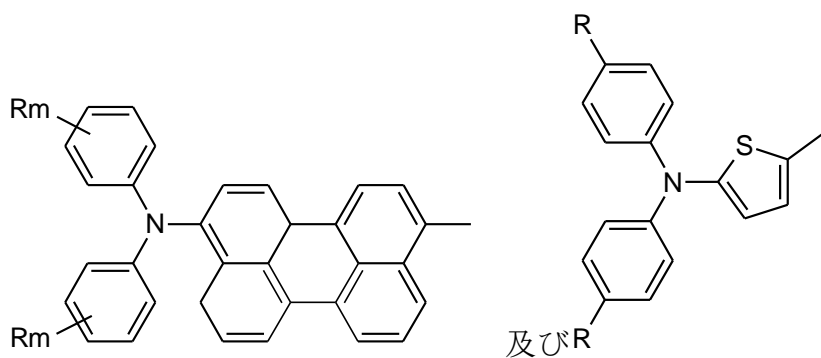
(XI) 及び



(XII),

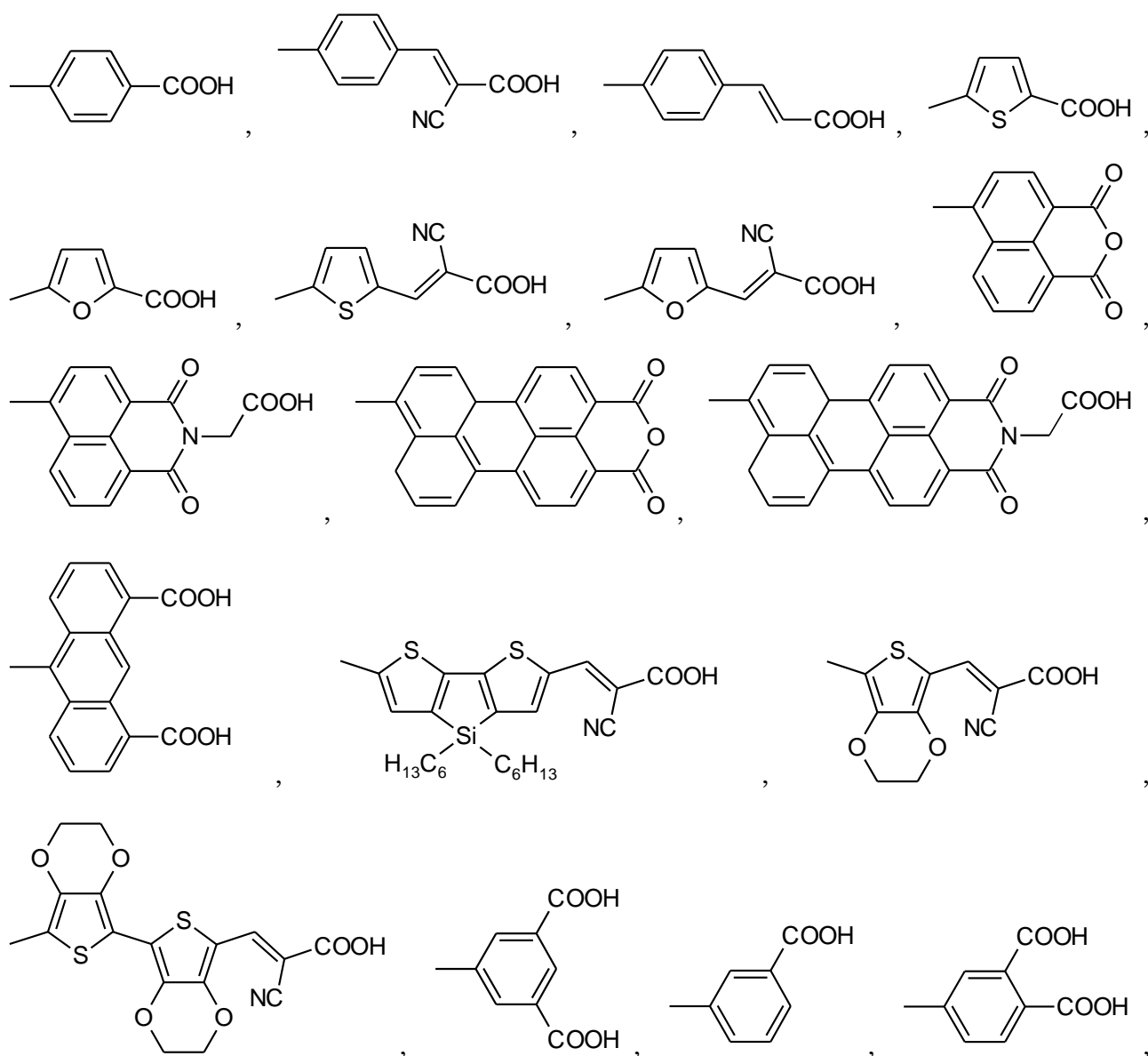
Dは以下から成るグループから選択された電子供与体ユニットを示しており、

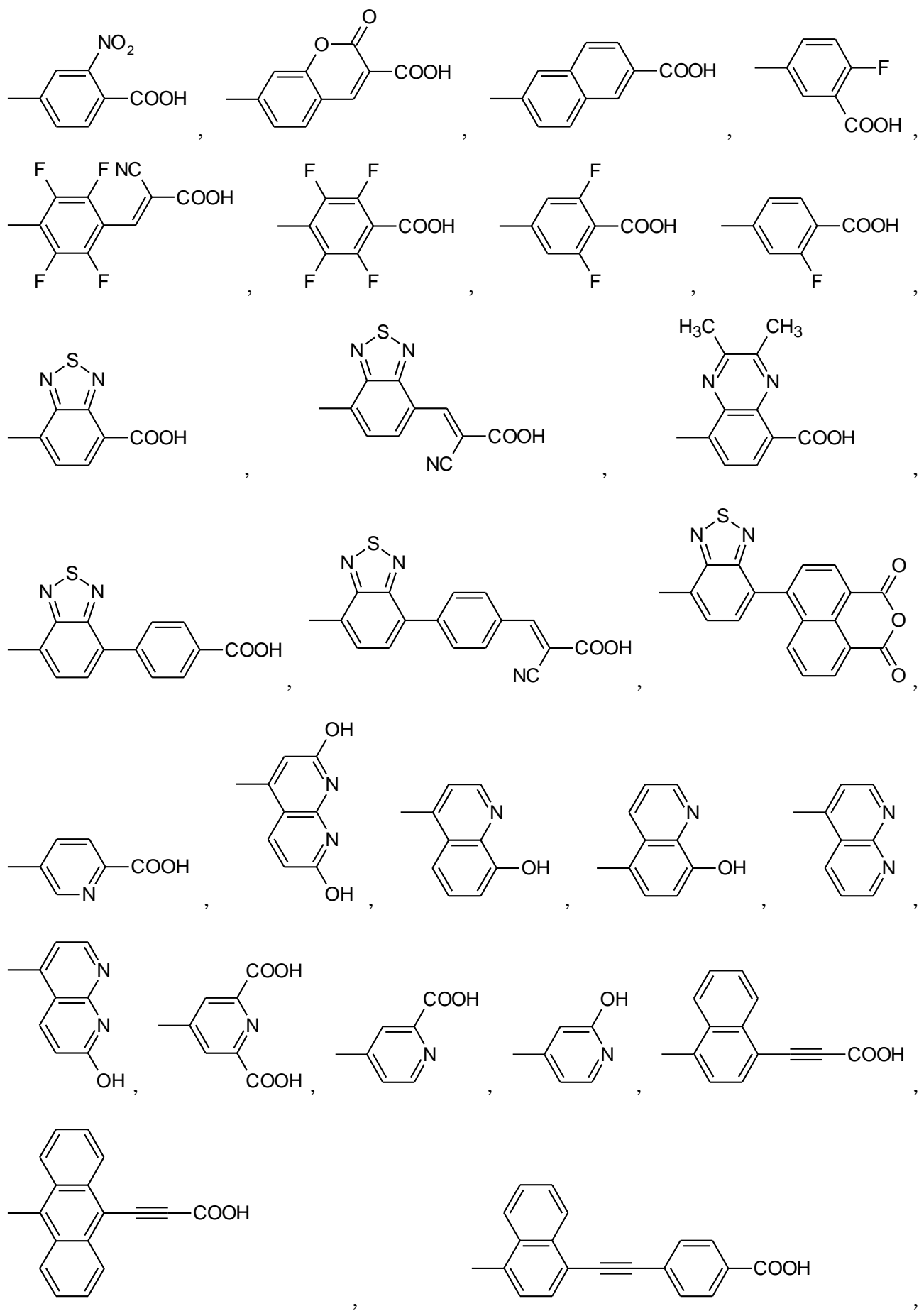


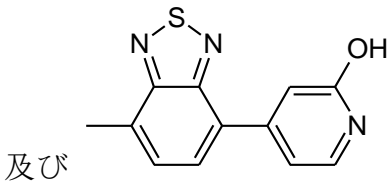
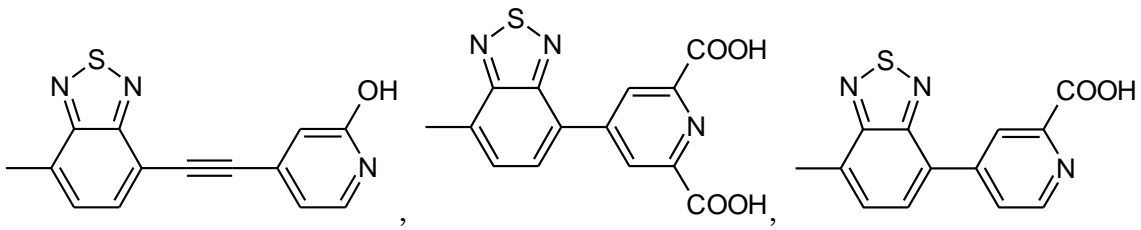
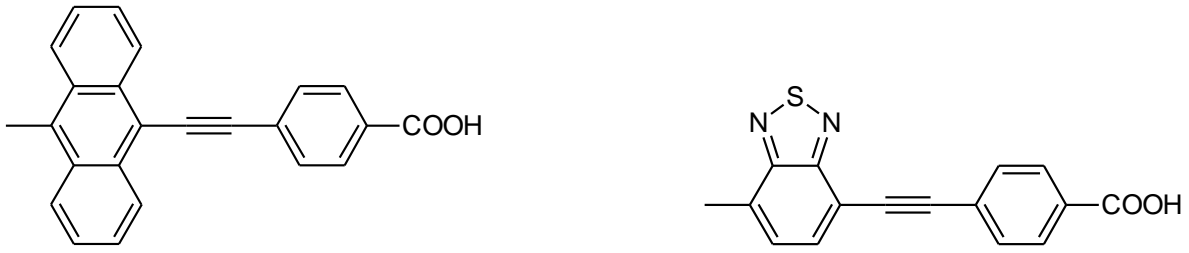


ここで、 $R=C_nH_{2n+1}$ 又は OC_nH_{2n+1} , $n=0\sim 16$ 及び $m=0\sim 5$ であり、
前記構造式(III)~(VI) 及び(IX)~(XII)の1の構造式での2つの電子供与体ユニットDは
同一又は異なるものとなり、

Aは以下から成るグループから選択された電子授与体ユニットを示しており、

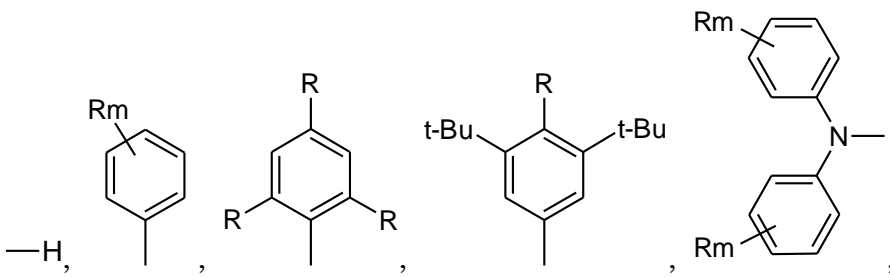


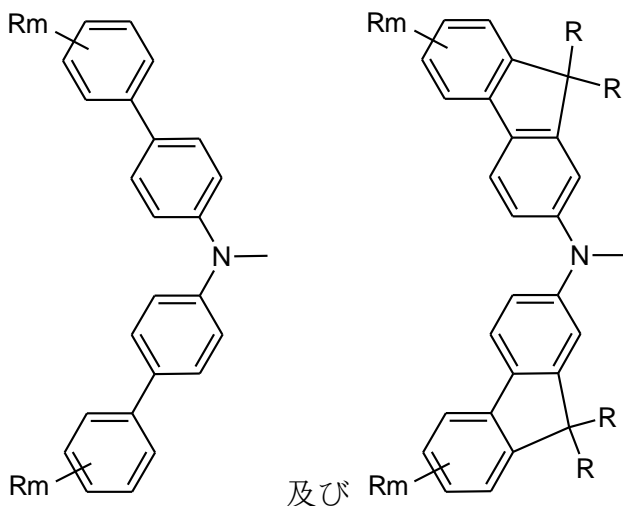




前記構造式(V), (VI), (XI)及び(XII)の1つの構造式での2つの電子授与体ユニットAは同一又は異なるものとなり、

Pは以下から成るグループから選択された遮断ユニットを示しており、

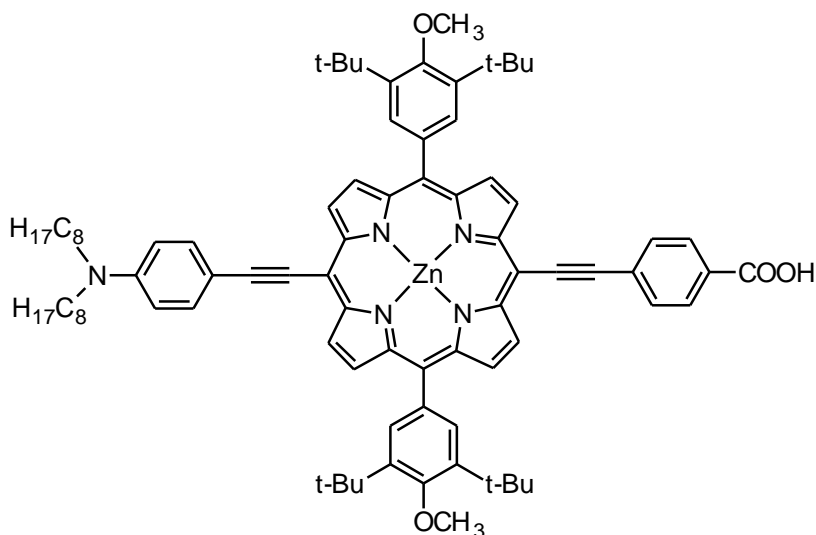




ここで、 $R=C_nH_{2n+1}$, $C_nH_2F_{2n-1}$, OC_nH_{2n+1} 又は $OC_nH_2F_{2n-1}$, $n=0\sim 16$ 及び $m=0\sim 5$ 、前記構造式(I)~(XII)のうちの1の構造式での2つの遮断ユニットPは同一又は異なるものとなる。

【請求項7】

光電変換装置のための感光性のポルフィリン系染料であって、ここで、前記感光性のポルフィリン系染料は、以下の構造式を有する5-(4-カルボキシフェニルエチニル)-15-(4-(N,N-ジオクチルアミノ)フェニルエチニル)-10,20-ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II)である、感光性のポルフィリン系染料。



【請求項8】

前記感光性のポルフィリン系染料は、半導体フィルム上に塗布され、また、光増感剤として用いられる、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の感光性のポルフィリン系染料。

【書類名】 要約書

【要約】 感光性のポルフィリン系染料は、色素増感太陽電池のような光電変換装置に用いられるために適応される。感光性のポルフィリン系染料は、ポルフィリン中心、少なくとも1の電子供与体ユニット、少なくとも1の電子授与体ユニット、及び少なくとも1の遮断ユニットを有し、ここで各ユニットは直接ポルフィリン中心に接続され、又はエチニルブリッジを介してポルフィリン中心に接続される。