

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/129768

発行日 平成21年9月17日(2009.9.17)

(43) 国際公開日 平成19年11月15日(2007.11.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
HO 1 M 14/00 (2006.01)	HO 1 M 14/00 P	5 F 0 5 1
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Z	5 H 0 3 2

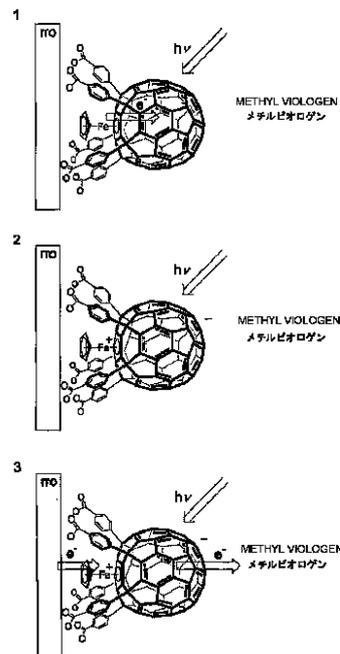
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 51 頁)

出願番号 特願2008-514531 (P2008-514531)	(71) 出願人 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2007/059811	
(22) 国際出願日 平成19年5月2日(2007.5.2)	
(31) 優先権主張番号 特願2006-129857 (P2006-129857)	(74) 代理人 100092783 弁理士 小林 浩
(32) 優先日 平成18年5月9日(2006.5.9)	(74) 代理人 100095360 弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100114409 弁理士 古橋 伸茂
	(74) 代理人 100104282 弁理士 鈴木 康仁
	(72) 発明者 中村 栄一 東京都文京区本駒込5-3-3-1001
	(72) 発明者 松尾 豊 東京都中央区佃2-2-11-1611 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレン誘導体を含む光電変換材料

(57) 【要約】

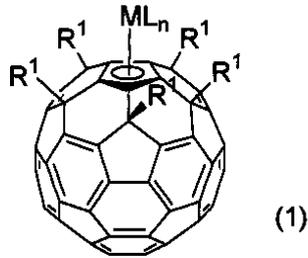
本発明は、 $C_{60}(R^1)_5(MLn)$ [式中、 R^1 はそれぞれ独立して置換基を有する有機基を示し、Mは金属原子を示し、LはMの配位子であり、nはLの数である。]で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料を提供する。また、この光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する光電変換素子、および、当該素子を有する太陽電池を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1)



10

[式中、 R^1 はそれぞれ独立して置換基を有する有機基を示し、 M は金属原子を示し、 L は M の配位子であり、 n は L の数である。]
 で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する、光電変換素子。

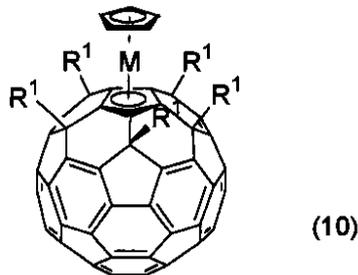
【請求項 3】

請求項 2 に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

【請求項 4】

下記式 (10)

20



[式中、 R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{30}$ アリーロキシ基、アミノ基、シリル基、アルキルチオ基 ($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、アリーロチオ基 ($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、アルキルスルホニル基 ($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。) またはアリールスルホニル基 ($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。) を示し、

30

M は金属原子を示す。]

で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

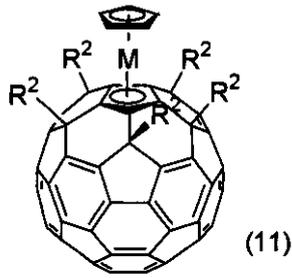
【請求項 5】

R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基または $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基を示す、請求項 4 に記載の光電変換材料。

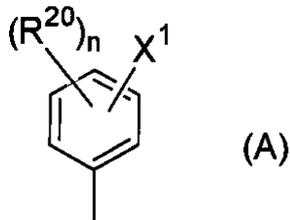
40

【請求項 6】

下記式 (11)



[式中、 R^2 はそれぞれ独立して下記式 (A)



10

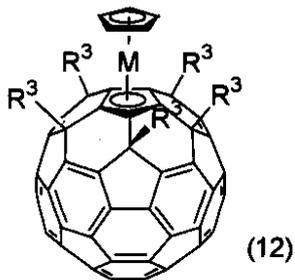
(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を示し、 M は金属原子を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、 n は $0 \sim 4$ の整数である。) で表される基であり、 M は金属原子を示す。]

で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

20

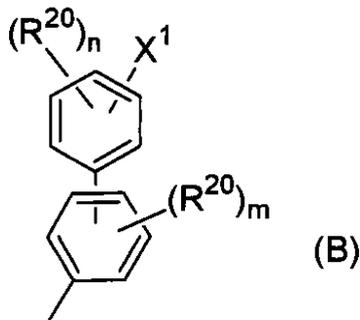
【請求項 7】

下記式 (12)



30

[式中、 R^3 はそれぞれ独立して下記式 (B)



40

(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を示し、 M は金属原子を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、 n は $0 \sim 4$ の整数であり、 m は $0 \sim 4$ の整数である。) で表される基であり、 M は金属原子を示す。]

で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

【請求項 8】

M が Fe または Ru を示す請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の光電変換材料。

【請求項 9】

請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する、光

50

電変換素子。

【請求項 10】

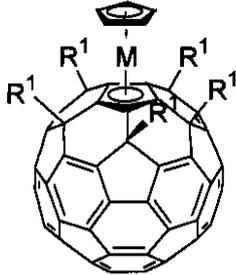
自己組織化された請求項 4～8 のいずれかに記載の光電変換材料の単分子膜が形成された ITO 電極を有する、光電変換素子。

【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

【請求項 12】

下記式 (10)



10

[式中、 R^1 はそれぞれ独立してチオール基またはジスルフィド基を有する、 $C_1 \sim C_3$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、アミノ基、シリル基、アルキルチオ基 ($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、アリールチオ基 ($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、アルキルスルホニル基 ($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。) またはアリールスルホニル基 ($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。) を示し、

20

M は金属原子を示す。]

で表されるフラレン誘導体を含む、光電変換材料。

【請求項 13】

R^1 はそれぞれ独立してチオール基またはジスルフィド基を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基または $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基を示す、請求項 12 に記載の光電変換材料。

30

【請求項 14】

請求項 12 または 13 に記載の光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する、光電変換素子。

【請求項 15】

自己組織化された請求項 12 または 13 に記載の光電変換材料の単分子膜が形成された金電極を有する、光電変換素子。

【請求項 16】

請求項 14 または 15 に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はフラレン誘導体を含む光電変換材料、光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する光電変換素子、および、当該光電変換素子を有する太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素原子が球状またはラグビーボール状に配置して形成される炭素クラスター（以下、「フラレン」ともいう）の合成法が確立されて以来、フラレンに関する研究が精力的に展開されている。その結果、数多くのフラレン誘導体が合成されてきた。

50

一般的に、フラレン誘導体は広く拡張した電子系を有する。そしてフラレン誘導体はHOMO-LUMOギャップが比較的小さく(1.5~2.0 eV程度)、かつ、幅広い波長域での光吸収特性と高効率なSinglet-to-Triplet項間交差を経由した発光特性とを有することが特徴的である。また、フラレンは炭素原子のみで構成されていながら、多段階の可逆な酸化還元反応(6電子還元)を示す。このような特性から、フラレン誘導体の応用の可能性は大変幅広く、たとえば、FET、有機EL、太陽電池、触媒等の利用が考えられている。

フラレン金属錯体の光吸収特性を利用した光電変換素子に関しては、フラレンの高い電子アクセプター能の性質を利用した人工光合成構築の研究が報告されている。具体的には、フェロセン(電子ドナー)-ポルフィリン(光吸収中心)-フラレン(電子アクセプター)を用いて化学結合を介して連結した分子を金電極上に作製した単分子膜の湿式太陽電池[Eur. J. Org. Chem. 2445. (1999) (非特許文献1)]や、フラレン金属錯体とポルフィリンを連結した分子をITO電極上に固定した湿式太陽電池[J. Am. Chem. Soc. 127, 2380, (2005)](非特許文献2)]などが報告されている。

しかしながら、これらの太陽電池において、その光電変換素子に用いるフラレン誘導体の合成が煩雑であることに加えて、所望の特性を十分に発揮できないという問題点があった。

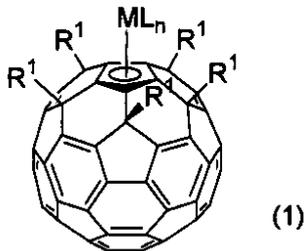
【発明の開示】

【0003】

上記の状況の下、たとえば、光電流発生量子効率が高いフラレン誘導体が求められている。光電流発生量子効率が高く、かつ、合成が容易なフラレン誘導体が求められている。また、発電効率の高い太陽電池が求められている。

本発明者等は、比較的合成が容易なフラレン誘導体の中から、光電流発生量子効率が高い誘導体を見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。本発明は以下のようなフラレン誘導体を含む光電変換材料、光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する光電変換素子、および、当該光電変換素子を有する太陽電池を提供する。

[1] 下記式(1)



[式中、R¹はそれぞれ独立して置換基を有する有機基を示し、Mは金属原子を示し、LはMの配位子であり、nはLの数である。]で表されるフラレン誘導体を含む、光電変換材料。

[1]において、R¹はそれぞれ独立してカルボン酸基を含む有機基であることが好ましい。また、MはFeまたはRuが好ましい。

[2] [1]に記載の光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する、光電変換素子。

[3] [2]に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

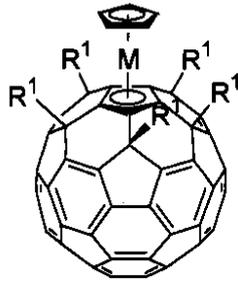
[4] 下記式(10)

10

20

30

40



(10)

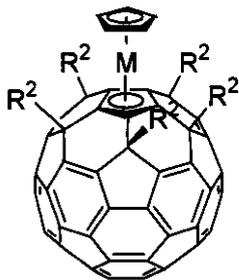
[式中、 R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、アミノ基、シリル基、アルキルチオ基 ($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、アリールチオ基 ($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、アルキルスルホニル基 ($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。) またはアリールスルホニル基 ($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。) を示し、
M は金属原子を示す。]

で表されるフラレン誘導体を含む、光電変換材料。

[5] R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基または $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基を示す、[4] に記載の光電変換材料。

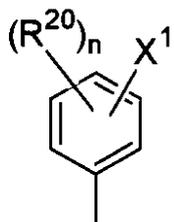
[5] において、 R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基を含む有機基であることが好ましい。また、M は Fe または Ru が好ましい。

[6] 下記式 (1 1)



(11)

[式中、 R^2 はそれぞれ独立して下記式 (A)



(A)

(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を示し、M は金属原子を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、n は 0 ~ 4 の整数である。) で表される基であり、M は金属原子を示す。]

で表されるフラレン誘導体を含む、光電変換材料。

[6] において、 X^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基を示すことが好ましく、n は 0 が好ましく、 X^1 はパラ位にあることが好ましい。

10

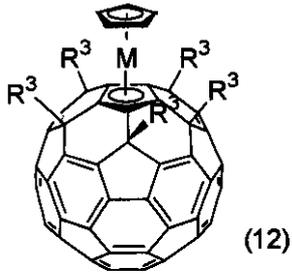
20

30

40

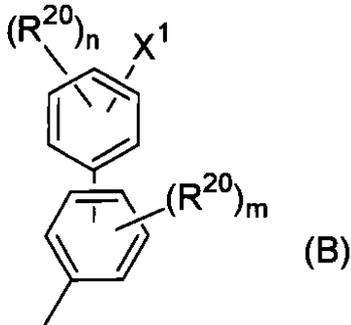
50

[7] 下記式 (1 2)



[式中、 R^3 はそれぞれ独立して下記式 (B)

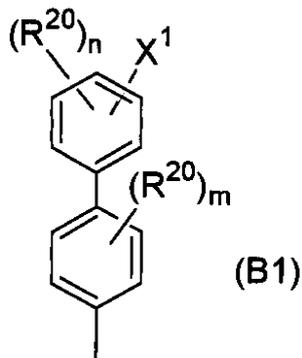
10



20

(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を示し、 M は金属原子を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、 n は 0 ~ 4 の整数であり、 m は 0 ~ 4 の整数である。) で表される基であり、 M は金属原子を示す。]
で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

[7] において、式 (B) で表される基は、下記式 (B 1)



30

(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を示し、 M は金属原子を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、 n は 0 ~ 4 の整数であり、 m は 0 ~ 4 の整数である。) で表される基であることが好ましい。

式 (B) または式 (B 1) において、 X^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基を示すことが好ましく、 n と m はそれぞれ 0 が好ましく、 X^1 はパラ位にあることが好ましい。

40

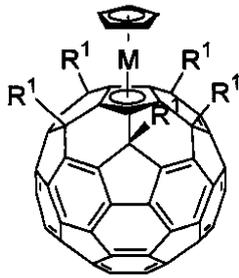
[8] M が Fe または Ru を示す [4] ~ [7] のいずれかに記載の光電変換材料。

[9] [4] ~ [8] のいずれかに記載の光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する、光電変換素子。

[10] 自己組織化された [4] ~ [8] のいずれかに記載の光電変換材料の単分子膜が形成された ITO 電極を有する、光電変換素子。

[11] [9] または [10] に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

[12] 下記式 (1 0)



(10)

[式中、 R^1 はそれぞれ独立してチオール基またはジスルフィド基を有する、 $C_1 \sim C_3$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_3$ アリールオキシ基、アミノ基、シリル基、アルキルチオ基 ($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_3$ アルキル基を示す。)、アリールチオ基 ($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、アルキルスルホニル基 ($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_3$ アルキル基を示す。) またはアリールスルホニル基 ($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。) を示し、M は金属原子を示す。]

10

で表されるフラレン誘導体を含む、光電変換材料。

[13] R^1 はそれぞれ独立してチオール基またはジスルフィド基を有する、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、 $C_2 \sim C_3$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_3$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_3$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_3$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_3$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_3$ シクロアルキル基または $C_4 \sim C_3$ シクロアルケニル基を示す、[12] に記載の光電変換材料。

20

[14] [12] または [13] に記載の光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する、光電変換素子。

[15] 自己組織化された [12] または [13] に記載の光電変換材料の単分子膜が形成された金電極を有する、光電変換素子。

[16] [14] または [15] に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

本発明の好ましい態様に係るフラレン誘導体を用いると、たとえば、光電流発生量子効率が高い光電変換材料が提供できる。また、たとえば、合成が容易なフラレン誘導体を含む、光電流発生量子効率が高い光電変換材料が提供できる。本発明の好ましい態様に係る光電変換素子は量子効率が高い。また、本発明の好ましい態様に係る太陽電池は効率的に発電をすることができ、また、低いコストで製造できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0004】

図1は、光電変換素子を用いた光電変換のメカニズムを示す。

図2は、光電変換素子を用いた光電変換のメカニズムを示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

1. 本発明の光電変換材料に含まれるフラレン誘導体

上述したとおり、本発明の製造方法で得られるフラレン誘導体は、 $C_{60}(R^1)_5(MLn)$ [式中、 R^1 はそれぞれ独立して置換基を有する有機基を示し、M は金属原子を示し、L はMの配位子であり、n はLの数である。] で表されるフラレン誘導体であり、具体的には、上記式(1)で表されるフラレン誘導体である。

40

(1) 式中、 R^1 はそれぞれ独立して置換基を有する有機基を示す。これらの有機基の中でも、 R^1 はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_3$ 炭化水素基、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基、置換基を有してもよい $C_6 \sim C_3$ アリールオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいシリル基、置換基を有してもよいアルキルチオ基 ($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_3$ アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリールチオ基 ($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、置換基を有しても

50

よいアルキルスルホニル基 ($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリールスルホニル基 ($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示すことが好ましい。

R^1 は、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、 $-SiO_3$ 、チオール基、ジスルフィド基、エステル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲン基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる1以上の置換基を有することができる。 R^1 は、これらの置換基の中でも、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、 $-SiO_3$ 、チオール基およびジスルフィド基なる群から選ばれる1以上の置換基を有することが好ましい。

10

(1) 式中、M は金属原子であれば特に限定されず、典型金属でも遷移金属であってもよい。M の具体例としては、Li、K、Na、Mg、Al 等の典型金属、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Zn 等の遷移金属などが挙げられる。得られるフラレン誘導体を電子材料に用いる場合には、M は遷移金属であると金属に特有の酸化還元挙動に基づく電子的性質がフラレン骨格に付与されるため好ましく、さらに、遷移金属の中でも、Fe、Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt 等の8~10族の遷移金属が好ましく、さらにFe、Ru、Os 等の8族の遷移金属が好ましく、Fe または Ru が特に好ましい。

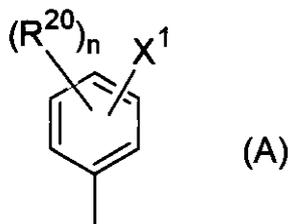
(1) 式中、n は L (M の配位子) の数であり、M の配位子の数としてあり得る整数以下でかつ0以上の数であれば特に限定されないが、0~5の整数であることが好ましい。

20

なお、L が2以上の場合、配位子Lは互いに同一であっても異なってもよい。
また、L は水素原子、Cl、Br、I 等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、並びに、メチル基、エチル基等のアルキル基、カルボニル基、アルキン基またはシクロペンタジエニル基であることが好ましい。

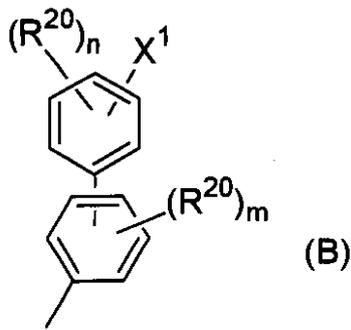
また、(1) で表されるフラレン誘導体がITO (インジウム - スズ酸化物) 電極に用いられる場合には、(1) 式中、 R^1 はそれぞれ独立して、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、アミノ基、シリル基、アルキルチオ基 ($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、アリールチオ基 ($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、アルキルスルホニル基 ($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。) またはアリールスルホニル基 ($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。) を示すことが好ましく、 R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基または $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基を示すことがさらに好ましい。さらには、(1) 式中、 R^1 はそれぞれ独立して、

30



40

(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を示し、M は金属原子を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、n は0~4の整数である。) で表される基、または、

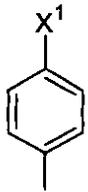


10

(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-SiO_3$ を示し、 M は金属原子を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、 n は $0 \sim 4$ の整数であり、 m は $0 \sim 4$ の整数である。)

で表される基が好ましい。ここで、式 (A) および式 (B) 中、 n と m は共に 0 であることが好ましい。また、 R^{20} は有機基であれば特に限定されないが、 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基が好ましい。

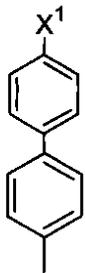
また、式 (A) は



20

(式中、 X^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、 $-SiO_3$ チオール基またはジスルフィド基を示す。)

で表される基であることが特に好ましく、式 (B) は



30

(式中、 X^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、 $-SiO_3$ チオール基またはジスルフィド基を示す。)

で表される基であることが特に好ましい。

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基」の炭化水素基は、飽和若しくは不飽和の非環式であってもよいし、飽和若しくは不飽和の環式であってもよい。 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基が非環式の場合には、線状でもよいし、枝分かれでもよい。「 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基」には、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基、 $(C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基などが含まれる。

40

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることが

50

できる。

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基であることが更に好ましい。アルケニル基の例としては、制限するわけではないが、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、2 - メチル - 1 - プロペニル、2 - メチルアリル、2 - ブテニル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基であることが更に好ましい。アルキニル基の例としては、制限するわけではないが、エチニル、プロピニル、ブチニル等を挙げることができる。

10

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ アルキルジエニル基であることが好ましく、 $C_4 \sim C_6$ アルキルジエニル基であることが更に好ましい。アルキルジエニル基の例としては、制限するわけではないが、1, 3 - ブタジエニル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基であることが好ましい。アリール基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、インデニル、ピフェニル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリール基であることが好ましい。アルキルアリール基の例としては、制限するわけではないが、*o* - トリル、*m* - トリル、*p* - トリル、2, 3 - キシリル、2, 4 - キシリル、2, 5 - キシリル、*o* - クメニル、*m* - クメニル、*p* - クメニル、メシチル等を挙げることができる。

20

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アリールアルキル基であることが好ましい。アリールアルキル基の例としては、制限するわけではないが、ベンジル、フェネチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、1 - ナフチルメチル、2 - ナフチルメチル、2, 2 - ジフェニルエチル、3 - フェニルプロピル、4 - フェニルブチル、5 - フェニルペンチル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル基であることが好ましい。シクロアルキル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

30

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルケニル基であることが好ましい。シクロアルケニル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基であることが更に好ましい。アルコキシ基の例としては、制限するわけではないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ等がある。

40

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基であることが好ましい。アリールオキシ基の例としては、制限するわけではないが、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等を挙げることができる。

本明細書において、「アルキルチオ基 (- S Y¹、式中、Y¹ は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。) 」及び「アルキルスルホニル基 (- S O₂ Y³、式中、Y³ は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。) 」において、Y¹ 及び Y³ は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n* - ブチル、*sec* - ブチル、*tert* - ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

50

本明細書において、「アリールチオ基(-SY²、式中、Y²は置換基を有してもよいC₆~C₁₈アリール基を示す。)」及び「アリールスルホニル基(-SO₂Y⁴、式中、Y⁴は置換基を有してもよいC₆~C₁₈アリール基を示す。)」において、Y²及びY⁴は、C₆~C₁₀アリール基であることが好ましい。アリール基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、インデニル、ピフェニル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

2. 本発明の光電変換材料に含まれるフラレン誘導体の製造方法

本発明の光電変換材料に含まれるフラレン誘導体の製造方法は特に限定されるものではないが、たとえば、フラレン、下記式(2)



[式中、R⁴は有機基を示し；X²はハロゲン原子を示す。]

で表されるハロゲン化有機化合物(A)、

下記式(3)



[式中、R⁵は有機基を示し；X³はハロゲン原子を示す。]

で表されるグリニャール試薬(B)、および、1価もしくは2価の銅化合物から調製される有機銅試薬(C)を反応させてフラレン誘導体を合成することができる。

2.1 フラレン

本発明のフラレン誘導体の製造方法に用いられるフラレンは、たとえば、フラレンC₆₀(いわゆる「バクミンスター・フラレン」)が挙げられる。

2.2 ハロゲン化有機化合物(A)

本発明の製造方法で用いられるハロゲン化有機化合物(A)は上記式(2)で表される。

(2)式中、R⁴は有機基であれば特に限定されるものではないが、たとえば、置換基を有していてもよいC₁~C₂₀炭化水素基、置換基を有していてもよいC₁~C₂₀アルコキシ基、置換基を有していてもよいC₆~C₂₀アリーロキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基(-SY¹、式中、Y¹は置換基を有していてもよいC₁~C₂₀アルキル基を示す。)、置換基を有していてもよいアリールチオ基(-SY²、式中、Y²は置換基を有していてもよいC₆~C₁₈アリール基を示す。)、置換基を有していてもよいアルキルスルホニル基(-SO₂Y³、式中、Y³は置換基を有していてもよいC₁~C₂₀アルキル基を示す。)、置換基を有していてもよいアリールスルホニル基(-SO₂Y⁴、式中、Y⁴は置換基を有していてもよいC₆~C₁₈アリール基を示す。)を示す。

さらに具体的には、R⁴は、エステル基、カルボキシ基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基、アルコキシ基等の官能基を含む置換基を有することができる。ハロゲン化有機化合物の合成の容易性の点から、エステル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基およびアリール基からなる群から選ばれる1つ以上の官能基を含むことが好ましい。この際、R⁴に含まれる官能基が2以上の場合、各官能基は同一であっても異なってもよい。

(2)式中、X²はハロゲン原子を示す。X²はハロゲン原子の中でも、Cl、BrまたはIが好ましい。

2.3 グリニャール試薬(B)

本発明の製造方法で用いられるグリニャール試薬(B)は上記式(3)で表される。

(3)式中、R⁵はグリニャール試薬の調整が可能な不活性置換基を有する有機基であれば特に限定されるものではない。上記置換基としては、たとえば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラキル基またはアリール基が挙げられる。

(3)式中、X³はハロゲン原子を示す。X³はハロゲン原子の中でも、Cl、BrまたはIが好ましい。

2.4 有機銅試薬(C)

10

20

30

40

50

本発明の製造方法で用いられる有機銅試薬(C)は、1価または2価の銅化合物から調整されたものであれば、特に限定されるものではない。これらの中でも、精製が容易で純度を高めることができる点から、有機銅試薬として $CuBr \cdot S(CH_3)_2$ を用いることが好ましい。

また、有機銅試薬の安定化や溶解度を向上させること等を目的として、場合により、N,N-ジメチルイミダゾリジノン(DMI)や、N-ブチルピロリドン(NBT)などの添加剤を適時用いることもできる。

2.5 混合比等

通常、ハロゲン化有機化合物(A)、グリニャール試薬(B)および有機銅試薬(C)は、フラレンに対して5~50当量、好ましくは10~20当量用いられる。

また、本件発明の製造方法に用いられるハロゲン化有機化合物(A)とグリニャール試薬(B)との混合比(モル比)は1:0.8~1:1の範囲が好ましく、グリニャール試薬(B)と有機銅試薬(C)との混合比(モル比)は1:0.8~0.8:1の範囲が好ましい。

高純度のフラレン誘導体を合成するためには、グリニャール試薬に対してハロゲン化有機化合物と有機銅試薬をやや過剰に用いることが好ましい。

2.6 反応条件

本発明の光電変換材料に含まれるフラレン誘導体の製造方法における、フラレン、ハロゲン化有機化合物(A)、グリニャール試薬(B)および有機銅試薬(C)の反応は、一般的には、トルエン、テトラヒドロフラン、ジクロロベンゼン、またはそれらの混合溶媒などの不活性溶媒中で行われる。

当該反応は-70~70の温度範囲で行われることが好ましく、-50~50の温度範囲で行われることがさらに好ましい。

また、反応時間は用いられる溶媒や温度等に依存するが、一般的には、通常、数分~5時間、好ましくは10分~4時間程度で行われる。

本発明の光電変換材料に含まれるフラレン誘導体の合成反応の停止は、塩化アンモニウム水溶液などを反応系中に添加することによって行うことができる。

このようにして得られたフラレン誘導体において、フラレン骨格に直接結合する水素原子を金属原子または金属含有基に置換することにより、金属錯体を有するフラレン誘導体を合成できる。置換は、公知の方法で行うことができるが、たとえば、フラレン誘導体を有機溶媒に溶解させて有機金属(たとえば $[CpFe(CO)_2]_2$ や $[RuCp(CH_3CN)_3][PF_6]$ 等)を加えて反応させることによって行われる。

2.7 フラレン誘導体の単離

本発明の光電変換材料に含まれるフラレン誘導体の合成反応の反応系からフラレン誘導体を単離する方法は、特に限定されないが、たとえば反応液をそのままシリカゲルカラムに通すことによって、無機物等の副生成物を除くことによって行われる。必要に応じて、単離した物質について、HPLCや通常のカラムクロマトグラフィー等で更に精製し、フラレン誘導体の純度を向上させてもよい。

2.8 フラレン骨格に付加された置換基の変換

上記本発明のフラレン誘導体合成反応によってフラレン骨格に付加された置換基を変換することができる。

たとえば、カルボキシル基が付加されたフラレン誘導体は、上記フラレン誘導体合成反応によって得られた、エステル基が置換基として付加されたフラレン誘導体にNaHやNaOH等の塩基を添加して処理し、エステル基をカルボキシル基に変換することによって得ることができる。

3. 本発明の光電変換素子

本発明の光電変換素子は、支持体の上に前記光電変換材料が自己組織化された単分子膜が形成された構成を有する。

本発明の光電変換素子に用いられる支持体には、金属板のような導電性材料や、ガラス板やプラスチックフィルムのような非導電性材料に導電性物質を設けた構造のものを用い

10

20

30

40

50

ることができる。支持体に用いられる材料の例としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム）あるいは導電性金属酸化物（例えばインジウム - スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーブしたもの）や炭素を挙げることができる。支持体の厚さは特に制約されないが、0.3 mm ~ 5 mm が好ましい。

また支持体は実質的に透明であることが好ましく、実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることがさらに好ましく、80%以上であることが最も好ましい。透明な支持体を得るためには、ガラス板またはプラスチックフィルムの表面に、導電性金属酸化物からなる導電性層を設けることが好ましい。透明な支持体を用いる場合、光は支持体側から入射させることが好ましい。

支持体の表面抵抗は、 $50 \text{ } \Omega / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $10 \text{ } \Omega / \text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましい。

また、自己組織化された膜とは、膜を構成する有機化合物の一部を、基板表面の官能基と結合させたものであり、きわめて欠陥が少なく、高い秩序性すなわち結晶性を有した膜である。この自己組織化された膜は、製造方法が比較的簡便であるため、基板への成膜を容易に行うことができる。

本発明の自己組織化された単分子膜は、当該膜を構成するフラレン誘導体の一部を電極等の支持体の表面に結合させたものである。

支持体表面への結合方法は特に限定されないが、たとえば、フラレン誘導体の溶液を調整し、表面処理を施した基板を浸漬することによって、自己組織化されたフラレン誘導体の単分子膜を支持体表面上に形成させたり、表面処理を行わずに単分子膜を形成させることができる。

本発明の光電変換素子用材料を得るのに用いられる支持体としては、たとえば、用いられるフラレン誘導体が有する官能基とは反対の電荷を持つように表面処理され且つ導電性の支持体が挙げられる。好ましい支持体として、ガラス基板上にITOが蒸着されたITO電極や、ガラス基板上に金が蒸着された金電極等を挙げることができる。

金電極上にアニオン性表面を付与する処理を行なうには、たとえば、メルカプトエタンスルホン酸(MES)のように、一方の末端に金と結合するチオール部位を有し、他方の末端にはアニオン性部位を有する化合物のエタノール溶液に金電極を浸す。その後、水で洗浄して結合していないMESを洗い流す。逆に、カチオン性表面を作製するときにはチオール部位とカチオン性部位を両末端に有する化合物（例えば、メルカプトエチルアミン塩酸塩）の水溶液を用いてアニオン性表面電極の場合と同様の操作を行なう。

基板としてITO電極を用いる場合も、金電極と全く同じ手法により、表面がアニオン性またはカチオン性になるように処理することができる。

このように、アニオン性またはカチオン性を有するように表面処理された支持体を、前述のフラレン誘導体の溶液に浸漬した後、洗浄して、支持体に結合していないフラレン誘導体を洗い流すことにより、支持体上にフラレン誘導体が自己組織化された単分子膜が形成される。このようにして、光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する光電変換素子を得ることもできる。

単分子膜が形成される支持体がITO電極の場合には、当該単分子膜に含まれる上記式(1)で表されるフラレン誘導体における R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基または $-\text{SiO}_3$ を有することが好ましく、これらの置換基がフラレン骨格部位と共役結合によって結合していることがさらに好ましい。

また、単分子膜が形成される支持体が金電極の場合には、当該単分子膜に含まれる上記式(1)で表されるフラレン誘導体における R^1 はそれぞれ独立してチオール基またはジスルフィド基を有することが好ましく、これらの置換基がフラレン骨格部位と共役結合によって結合していることがさらに好ましい。

本発明の光電変換素子は、支持体上に単分子膜が形成されているが、必要に応じて、更に別の物質を積層させた多層構造を有してもよい。そのような多層構造は、一般的に、交互積層法として知られる手法に従って、最外層の物質と反対の電荷を有する物質の溶液に逐次浸漬することによって得られる。

10

20

30

40

50

4. 本発明の太陽電池

本発明の太陽電池は、上記光電変換素子を含む太陽電池であれば特に限定されるものではないが、たとえば、本発明の光電変換素子の単分子膜上に電荷移動層が積層され、この電荷移動層上にさらに対向電極が形成された電池が挙げられる。

本発明の太陽電池が有する電荷移動層は、公知の電荷移動層が用いられる。本発明の太陽電池が有する電荷移動層は、たとえば、レドックス電解質の分散物で構成される。そして、この分散物は、溶液である場合に液体電解質、常温において固体である高分子中に分散させた場合に固体高分子電解質、ゲル状物質に分散された場合にゲル電解質と呼ばれる。電荷移動層として液体電解質が用いられる場合、その溶媒としては、電気化学的に不活性なものが用いられ、たとえば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等が用いられる。ここで、レドックス電解質としては、 I^- / I_3^- 系や、 Br^- / Br_3^- 系、キノン/ヒドロキノン系等が挙げられる。このようなレドックス電解質は、公知の方法によって得ることができ、たとえば、 I^- / I_3^- 系の電解質は、ヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素を混合することによって得ることができる。

10

また、本発明において用いられる電荷移動層の具体例としては、メチルピオロゲンを溶存させた硫酸ナトリウム水溶液である液体電解質が挙げられる。

本発明の太陽電池が有する対向電極は、導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料が用いられるが、 I_3^- イオン等の酸化や他のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものが好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したものの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン等が挙げられる。

20

5. 本発明の光電変換素子を用いた光電変換のメカニズム

本発明の光電変換素子を用いた光電変換のメカニズムを、図1および図2に基づいて説明する。

図1を用いて、Fe原子を含むフラレン誘導体の単分子膜がITO電極上に形成された光電変換素子で、カソード電流が流れる一例を説明する。まず、外部から照射される光エネルギー($h\nu$)はFe原子を含むバッキーメタロセン誘導体で吸収されると、当該誘導体中のメタロセン(Fe)部位がフラレン部位に電子を供与し(図1-1)、分子内電荷分離状態が生じる(図1-2)。その後、電荷移動層を構成する酸素とメチルピオロゲン(MV^{2+})を溶存させた電解質溶液にフラレン誘導体のLUMOに入った電子(e^-)を供与すると共に、ITO電極がメタロセン(Fe)部位に電子(e^-)を供与する(図1-3)。その結果、カソード電流が発生し、当該太陽電池に接続された回路に電流が流れることになる。

30

図2を用いて、Ru原子を含むフラレン誘導体の単分子膜がITO電極上に形成された光電変換素子で、アノード電流が流れる一例を説明する。まず、外部から照射される光エネルギー($h\nu$)がRu原子を含むバッキーメタロセン誘導体で吸収されると、電荷移動層を構成するアスコルビン酸(ASA)がフラレンに電子(e^-)を供与し、フラレン誘導体のLUMOに入った電子(e^-)がITO電極に供与される。その結果、アノード電流が発生し、太陽電池に接続された回路に電流が流れることになる。

40

【実施例】

【0006】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[合成例1] C_{60} ($C_6H_4COOEt-4$)₅Hの製造

窒素雰囲気下において、2.0gのフラレン C_{60} を90mLのオルトジクロロベンゼンに溶解させ、ハロゲン化有機化合物(A)として15当量のエトキシカルボニルメチル亜鉛臭化物試薬 $BrZnCH_2CO_2Et$ のTHF溶液(濃度約0.7M)、銅化合物(B)として15当量の臭化銅(I)ジメチルスルフィド錯体 $CuBr \cdot S(CH_3)_2$ 、および15当量のN,N-ジメチルイミダゾリジノン(4.75g)を加えて25で反応を行い、2.5時間後、2.0mLの飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停

50

止した。反応生成物を10 mLの脱気したトルエンを加えて希釈し、展開溶媒をトルエンとしたシリカゲルショートパスを通して副生する亜鉛塩等を除去した。溶媒を留去して、メタノール100 mLを加えて再沈して得られた固体をろ過後、メタノールで洗浄して2.94 gの5重付加体 $C_{60}(C_6H_2COOEt-4)_5H$ を得た(単離収率92%)。

得られた生成物のNMRによる分析データを以下に示す。

1H NMR (CDCl₃) 5.16 (s, 1H, CpH), 4.28 (q, J = 7.16 Hz, 2H), 4.25 (q, J = 7.16 Hz, 4H), 4.22 (q, J = 7.16 Hz, 4H), 3.71 (s, 2H), 3.69 (d, J = 14.3 Hz, 1H), 3.61 (d, J = 14.6 Hz, 1H), 3.54 (d, J = 14.6 Hz, 1H), 3.50 (d, J = 14.3 Hz, 1H), 1.29 (t, J = 7.16 Hz, 3H), 1.28 (t, J = 7.16 Hz, 6H), 1.24 (t, J = 7.16 Hz, 6H)。

10

^{13}C NMR (CDCl₃) 171.32, 170.49, 169.91, 155.17 (2C), 153.34 (2C), 152.15 (2C), 150.57 (2C), 148.59 (2C), 148.55 (2C), 148.24 (2C), 148.04 (2C), 148.00 (1C), 147.87 (2C), 147.63 (2C), 147.04 (2C), 146.92 (2C), 146.85 (1C), 146.52 (2C), 145.48 (2C), 145.13 (2C), 145.03 (2C), 144.56 (2C), 144.13 (2C), 144.01 (2C), 143.86 (2C), 143.85 (2C), 143.78 (2C), 143.69 (2C), 143.69 (2C), 143.57 (2C), 142.75 (2C), 61.23 (1C, CH₂CH₃), 61.18 (2C, CH₂CH₃), 61.14 (2C, CH₂CH₃), 57.56 (1C), 53.79 (2C), 52.39 (1C), 51.55 (2C), 44.58 (3C, CO₂), 44.09 (2C, CO₂), 14.26 (2C, CH₃CH₃), 14.22 (3C, CH₂CH₃)。

20

[合成例2] $FeC_{60}(C_6H_4COOH-4)_5Cp$ の製造

合成例1で得られた $C_{60}(C_6H_4COOEt-4)_5H$ (292 mg, 0.200 mmol)をベンゾニトリル(40 mL)に溶解させ、 $[FeCp(CO)_2]_2$ (355 mg, 1.00 mmol)を加えて180 °Cで48時間加熱撹拌した。冷却後、展開溶媒をトルエンとしたシリカゲルクロマトグラフィーショートパスを通して副生物の金属塩等を除去した。溶媒を留去し、フラッシュカラムクロマトグラフィーにて単離し、176 mgの $FeC_{60}(C_6H_4COOEt-4)_5Cp$ を得た(単離収率55.5%)。

30

得られた生成物のNMR、IR、APCI-MSによる分析データを以下に示す。 1H NMR (CDCl₃): 1.47 (t, J = 7.00 Hz, 15H, CH₃), 3.24 (s, 5H, Cp), 4.45 (q, J = 6.85 Hz, 10H, CH₂), 7.95 (d, J = 8.05 Hz, 10H, ArH), 8.04 (d, J = 8.00 Hz, 10H, ArH)。 ^{13}C NMR (CDCl₃): (14.36 (5C, CH₃), 58.24 (5C, C₆₀(sp³)), 61.32 (5C, CH₂), 73.52 (5C, Cp), 92.12 (5C, C₆₀(C_{Cp})), 128.82 (10C, Ar), 129.01 (5C, Ar), 129.41 (10C, Ar), 130.13 (5C, Ar), 143.16 (10C, C₆₀), 143.53 (10C, C₆₀), 147.25 (5C, C₆₀), 147.32 (5C, C₆₀), 147.98 (10C, C₆₀), 148.31 (5C, C₆₀), 151.75 (5C, C₆₀), 165.91 (5C, CO₂Et)。

40

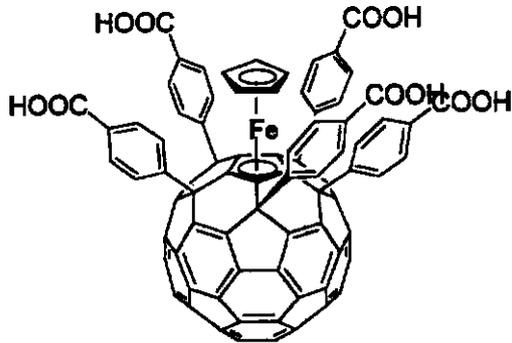
IR (powder, cm⁻¹): 2977 (C-H), 1713 (s, C=O), 1607 (s), 1268 (s), 1100 (s), 1019 (s), 752 (s), 696 (s)。

APCI-MS (-): m/z 1586 (M⁻)。APCI-HRMS (-): calculated for C₁₁₀H₅₀FeO₁₀ (M⁻) 1586.2753, found 1

50

586.2792.

次に、得られた $\text{FeC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOEt}-4)_5\text{Cp}$ (15.8 mg, 0.0100 mmol) を、トルエン (5 mL) に溶解させ水酸化ナトリウムのメタノール溶液 (0.5 M, 0.20 mL, 0.10 mmol) を加え 60 にて 30 分間攪拌した。冷却後、析出した沈殿物をろ過し、ヘキサンで洗浄した。この固体を 1 N 塩酸 (2 mL) で処理し、水洗後乾燥させることにより、下記式 (20) に示される $\text{FeC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}-4)_5\text{Cp}$ の固体 15.0 mg を得た (収率 95.0%)。



(20)

10

得られた生成物の NMR、IR、APCI-MS による分析データを以下に示す。¹H NMR (THF-d₈): 3.36 (s, 5H, Cp), 8.05 (d, J = 8.40 Hz, 10H, ArH), 8.08 (d, J = 8.40 Hz, 10H, ArH), 11.63 (s, 5H, COOH). ¹³C NMR (THF-d₈): (59.55 (5C, C₆₀(sp³)), 74.57 (5C, Cp), 93.41 (5C, C₆₀(C_{Cp})), 130.02 (10C, Ar), 130.24 (10C, Ar), 130.46 (5C, Ar), 131.29 (5C, Ar), 144.19 (10C, C₆₀), 144.83 (10C, C₆₀), 148.26 (5C, C₆₀), 148.36 (5C, C₆₀), 149.16 (10C, C₆₀), 149.43 (5C, C₆₀), 153.25 (5C, C₆₀), 166.44 (5C, CO₂H)). IR (powder, cm⁻¹): 3222 (br, O-H), 2921 (C-H), 280 (m), 1720 (s, C=O), 1607 (s), 1275 (s, C-O), 1208 (s). APCI-MS (-): m/z 1446 (M⁻). APCI-HRMS (-): calculated for C₁₀₀H₂₉FeO₁₀ (M⁻-H) 1445.1110, found 1445.1101.

20

30

[合成例 3] $\text{RuC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}-4)_5\text{Cp}$ の製造

合成例 1 で得られた $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOEt}-4)_5\text{H}$ (100 mg, 0.0682 mmol) を THF (5 mL) に溶解させ、1.0 M の t-BuOK THF 溶液 (0.0700 mL, 0.0700 mmol) と $\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ (30.0 mg, 0.0691 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、展開溶媒をトルエンとしたシリゲルクロマトグラフィーショートパスを通して副生物の金属塩等を除去した。溶媒を留去し、HPLC にて 13.0 mg の $\text{RuC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOEt}-4)_5\text{Cp}$ を得た (単離収率 11.1%)。

40

得られた生成物の NMR、APCI-MS による分析データを以下に示す。

¹H NMR (CDCl₃): 1.45 (t, J = 7.45 Hz, 15H, CH₃), 3.64 (s, 5H, Cp), 4.44 (q, J = 6.90 Hz, 10H, CH₂), 7.75 (d, J = 8.00 Hz, 10H, ArH), 7.93 (d, J = 8.60 Hz, 10H, ArH). ¹³C NMR (CDCl₃): (14.37 (5C, CH₃), 58.04 (5C, C₆₀(sp³)), 61.38 (5C, CH₂), 77.86 (5C, Cp), 98.93 (5C, C₆₀(C_{Cp})), 128.19 (10C, Ar), 1

50

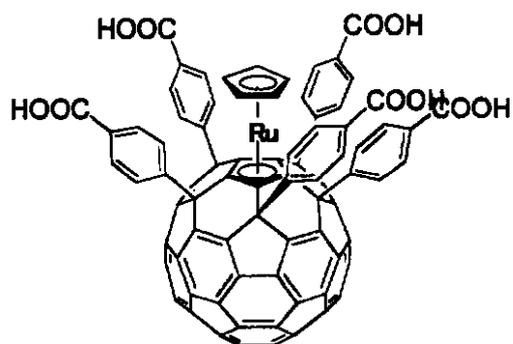
28.55 (5C, Ar), 129.07 (10C, Ar), 130.03 (5C, Ar), 143.44 (10C, C₆₀), 143.91 (10C, C₆₀), 147.46 (5C, C₆₀), 148.06 (5C, C₆₀), 148.25 (10C, C₆₀), 148.65 (5C, C₆₀), 151.80 (5C, C₆₀), 166.05 (5C, CO₂Et).

APCI-MS (-): m/z 1632 (M-)

APCI-HRMS (-): calcd for C₁₀₀H₅₀RuO₁₀ (M-H+) 1632.2447, found 1632.2420.

得られたRuC₆₀(C₆H₄COOEt-4)₅Cp (22.8 mg, 0.0140 mmol) をトルエン (7 mL) に溶解させ、水酸化ナトリウムのメタノール溶液 (0.5 M, 0.28 mL, 0.14 mmol) を加え 60 °C にて 30 分間攪拌した。冷却後、析出した沈殿物をろ過し、ヘキサンで洗浄した。この固体を 1 N 塩酸 (2 mL) で処理し、水洗後乾燥させることにより、下記式 (21) に示される RuC₆₀(C₆H₄COOH-4)₅Cp の固体 17.0 mg を得た (収率 81.6%)。

10



20

(21)

得られた生成物の NMR、APCI-MS による分析データを以下に示す。

¹H NMR (THF-d₈): 3.77 (s, 5H, Cp), 7.84 (d, J = 8.60 Hz, 10H, ArH), 7.98 (d, J = 8.00 Hz, 10H, ArH), 11.56 (s, 5H, COOH). ¹³C NMR (THF-d₈): (59.36 (5C, C₆₀ (sp³)), 78.85 (5C, Cp), 100.10 (5C, C₆₀ (C_{Cp})), 128.87 (10C, Ar), 129.57 (10C, Ar), 129.64 (5C, Ar), 130.09 (5C, Ar), 131.71 (10C, C₆₀), 144.25 (10C, C₆₀), 145.10 (5C, C₆₀), 148.41 (5C, C₆₀), 149.16 (10C, C₆₀), 149.48 (5C, C₆₀), 153.27 (5C, C₆₀), 167.01 (5C, CO₂H). APCI-MS (-): m/z 1491 (M-)

30

APCI-HRMS (-): calcd for C₁₀₀H₂₉RuO₁₀ (M-H+) 1491.0895, found 1491.0889.

40

[合成例 4] FeC₆₀(BiPhCOOH-4)₅Cp の製造

C₆₀(BiPhCOOEt-4)₅H (292 mg, 0.200 mmol) にベンゾニトリル (40 mL) を溶解させ、[FeCp(CO)₂]₂ (355 mg, 1.00 mmol) を加え 180 °C で 48 時間加熱攪拌した。冷却後、展開溶媒をトルエンとしたシリカゲルクロマトグラフィーショートパスを通して副生物の金属塩等を除去した。溶媒を除去し、フラッシュカラムクロマトグラフィーにて 176 mg の FeC₆₀(BiPhCOOEt-4)₅Cp を得た (単離収率 55.5%)。

得られた生成物の NMR、APCI-MS による分析データを以下に示す。

¹H NMR (CDCl₃): 1.47 (t, J = 7.00 Hz, 15H, CH₃),

50

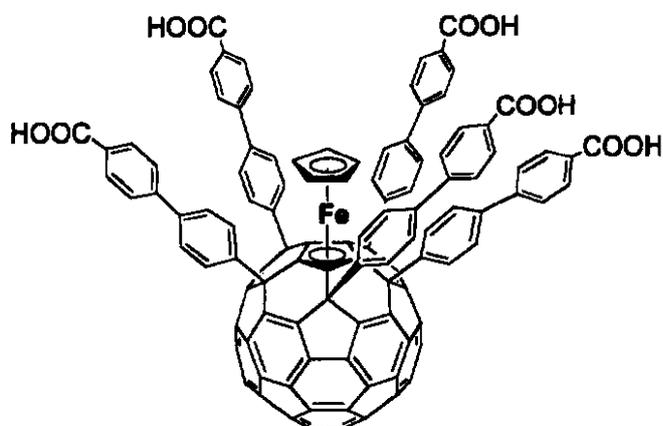
3.24 (s, 5H, Cp), 4.45 (q, J = 6.85 Hz, 10H, CH₂), 7.95 (d, J = 8.05 Hz, 10H, ArH), 8.04 (d, J = 8.00 Hz, 10H, ArH). ¹³C NMR (CDCl₃): (14.36 (5C, CH₃), 58.24 (5C, C₆₀(sp³)), 61.32 (5C, CH₂), 73.52 (5C, Cp), 92.12 (5C, C₆₀(C_{cp})), 128.82 (10C, Ar), 129.01 (5C, Ar), 129.41 (10C, Ar), 130.13 (5C, Ar), 143.16 (10C, C₆₀), 143.53 (10C, C₆₀), 147.25 (5C, C₆₀), 147.32 (5C, C₆₀), 147.98 (10C, C₆₀), 148.31 (5C, C₆₀), 151.75 (5C, C₆₀), 165.91 (5C, CO₂Et).

10

APCI-MS (-): m/z 1966 (M⁻), 1845 (M-FeCp). APCI-HRMS (-): calcd for C₁₄₀H₇₀FeO₁₀ (M⁻) 1966.4318, found 1966.4281.

得られたFeC₆₀(BiPhCOOEt-4)₅Cp (15.8 mg, 0.0100 mmol)をトルエン(5 mL)に溶解させた後、水酸化ナトリウムのメタノール溶液(0.5 M, 0.20 mL, 0.10 mmol)を加え60 °Cにて30分間攪拌した。冷却後、析出した沈殿物をろ過し、ヘキサンで洗浄した。この固体を1 N塩酸(2 mL)で処理し、水洗後乾燥させることにより下記式(22)に示されるFeC₆₀(BiPhCOOH-4)₅Cpの固体15.0 mgを得た(収率95.0%)。

20



30

(22)

得られた生成物のNMR、APCI-MSによる分析データを以下に示す。

¹H NMR (THF-d₈): 3.36 (s, 5H, Cp), 8.05 (d, J = 8.40 Hz, 10H, ArH), 8.08 (d, J = 8.40 Hz, 10H, ArH), 11.63 (s, 5H, COOH). ¹³C NMR (THF-d₈): (59.55 (5C, C₆₀(sp³)), 74.57 (5C, Cp), 93.41 (5C, C₆₀(C_{cp})), 130.02 (10C, Ar), 130.24 (10C, Ar), 130.46 (5C, Ar), 131.29 (5C, Ar), 144.19 (10C, C₆₀), 144.83 (10C, C₆₀), 148.26 (5C, C₆₀), 148.36 (5C, C₆₀), 149.16 (10C, C₆₀), 149.43 (5C, C₆₀), 153.25 (5C, C₆₀), 166.44 (5C, CO₂H).

40

APCI-MS (-): m/z 1826 (M⁻).

[合成例5] RuC₆₀(BiPhCOOH-4)₅Cpの製造

C₆₀(BiPhCOOEt-4)₅H (146 mg, 0.0789 mmol)をTHF(7 mL)に溶解させ、1.0 Mのt-BuOK THF溶液(0.0813 mL, 0.0813 mmol)とRuCp(CH₃CN)₃(34.6 mg, 0.0796 mmol)

50

1) を加え、室温で1時間攪拌した。その後、展開溶媒をトルエンとしたシリカゲルクロマトグラフィ-ショートパスを通して副生物の金属塩等を除去した。溶媒を留去し、HPLCにて51.8 mgのRuC₆₀(BiPhCOOEt-4)₅Cpを得た(単離収率33%)。

得られた生成物のNMR、APCI-MSによる分析データを以下に示す。

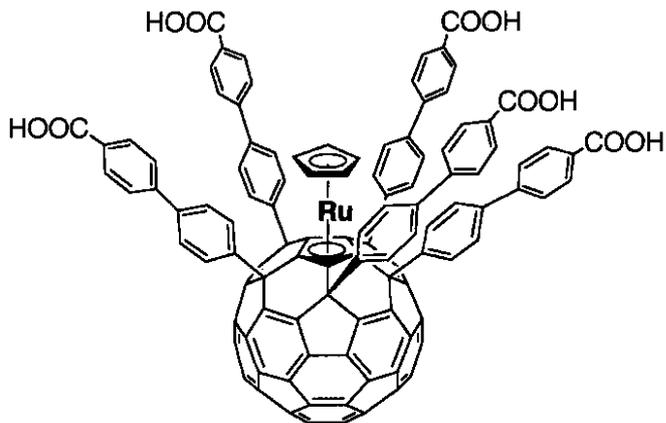
¹H NMR (CDCl₃): 1.33 (t, J = 6.88 Hz, 15 H, CH₃), 3.69 (s, 5 H, Cp), 4.32 (q, J = 6.88 Hz, 10 H, CH₂), 7.45 (d, J = 8.24 Hz, 10 H, Ar), 7.60 (d, J = 8.24 Hz, 10 H, Ar), 7.77 (d, J = 8.24 Hz, 10 H, Ar), 8.30 (d, J = 8.24 Hz, 10 H, Ar). ¹³C NMR (CDCl₃): (14.32 (5 C, CH₃), 58.05 (5 C, C₆₀ (sp³)), 61.05 (5 C, CH₂), 77.54 (5 C, Cp), 99.46 (5 C, C₆₀ (C_{Cp})), 126.39, 126.91, 129.43, 129.59, 130.14, 139.40, 143.40, 143.68, 144.12, 144.26, 147.40, 166.31 (5 C, CO₂ Et)).

10

APCI-HRMS (-): calcd for C₁₄₀H₇₀RuO₁₀ (M-) 2012.40124, found 2012.40985.

得られたRuC₆₀(BiPhCOOEt-4)₅Cp (47.2 mg, 0.024 mmol) をトルエン (10 mL) に溶解させ、水酸化ナトリウムのメタノール溶液 (0.5 M, 0.47 mL, 0.24 mmol) を加え60 にて1時間攪拌した。冷却後、析出した沈殿物をろ過し、ヘキサンで洗浄した。この固体を1 N塩酸 (3 mL) で処理し、水洗後乾燥させることにより、下記式 (23) に示されるRuC₆₀(BiPhCOOH-4)₅Cpの固体35.3 mgを得た(収率81%)。

20



(23)

30

得られた生成物のNMR、APCI-MSによる分析データを以下に示す。

¹H NMR (THF-d₈): 3.95 (s, 5 H, Cp), 7.72 (d, J = 8.24 Hz, 10 H, ArH), 7.81 (d, J = 8.24 Hz, 10 H, ArH), 7.95 (d, J = 8.24 Hz, 10 H, ArH). ¹³C NMR (THF-d₈): (59.21 (5 C, C₆₀ (sp³)), 78.52 (5 C, Cp), 100.30, 127.23, 127.55, 130.28, 130.63, 130.90, 140.36, 144.15, 144.29, 144.76, 145.21, 148.33, 149.07, 149.34, 153.62, 167.28 (5 C, CO₂H)).

40

APCI-HRMS (-): calcd for C₁₄₀H₅₀RuO₁₀ (M-H+) 1872.2247, found 1872.2492.

[合成例6] C₆₀(CH₃)₅C₃H₆Si(OCH₃)₃の製造

下記スキーム3 (Scheme 3) に示すように、窒素雰囲気下において、106 mgのC₆₀(CH₃)₅Hを5 mLのTHFに溶解させ、1当量のt-BuOKのTHF溶液を加え、続いて2当量の3-トリメトキシシリルプロピルクロリドを加え、45 で2

50

4時間反応させた。その後、反応混合物を室温に戻し、0.2 mLの塩化アンモニウム水溶液を加えることで反応をクエンチした。300 mLのメタノールを加え、再沈して得られた固体をろ過した後、メタノールで洗浄して、128 mgの $C_{60}(CH_3)_5C_3H_6Si(OCH_3)_3$ を得た(単離収率88%)。

Scheme 3



10

20

30

40

50

得られた生成物のNMR、APCI-MSによる分析データを以下に示す。

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 0.90 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, $SiCH_2$), 2.00 (m, 2H, $SiCH_2CH_2$), 2.21 (s, 6H, $C_{60}CH_3$), 2.33 (s, 6H, $C_{60}CH_3$), 2.40 (s, 3H, $C_{60}CH_3$), 2.60 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, $C_{60}CH_2$), 3.71 (s, 9H, OCH_3). APCI-HRMS (-): calcd for $C_{71}H_{28}O_3Si$ (M⁻H) 958.1964, found 958.2002.

[実施例1] 合成例2で得られたフラレン誘導体を用いた光電変換素子

合成例2で得られたフラレン誘導体 $FeC_{60}(C_6H_4COOH-4)_5Cp$ の0.1 mM THF溶液に、透明ガラススライド表面にITOを10 / sqになるようにITO蒸着したITO電極を23で72時間浸漬させ、ITO上に自己組織化された単分子膜を作製し、これによって、光電変換素子が得られた。

サイクリックボルタムメトリー法を用いて、この光電変換素子のフェロセン部分のアノード電流を測定し、その電流量を積分した結果、ファラデー電流量(S)は $9.7 \mu C cm^{-2}$ であった。以下の式に従い、ITO単位面積当たりの吸着量、すなわち、電極上に固定された分子の数()を測定したところ $0.1 nmol cm^{-2}$ であった。

$$= S / F$$

(Fはファラデー定数： $96500 C mol^{-1}$)

$$= 9.7 \mu C cm^{-2} / 96500 C mol^{-1} = 0.1 nmol cm^{-2}$$

[実施例2] 合成例3で得られたフラレン誘導体を用いた光電変換素子

フラレン誘導体として合成例3で得られた誘導体 $RuC_{60}(C_6H_4COOH-4)_5Cp$ を用いた他は、実施例1と同様にして、ITOに自己組織化単分子膜を作製し、光電変換素子を製造した。さらに、実施例1と同様に電極上に固定された分子の数()を測定したところ $0.1 nmol cm^{-2}$ であった。

[実施例3] 合成例4で得られたフラレン誘導体を用いた光電変換素子

フラレン誘導体として合成例4で得られた誘導体 $FeC_{60}(BiPhCOOH-4)_5Cp$ を用いた他は、実施例1と同様にして、ITOに自己組織化単分子膜を作製し、光電変換素子を製造した。さらに、実施例1と同様に電極上に固定された分子の数()を測定したところ $0.08 nmol cm^{-2}$ であった。

[実施例4] 合成例5で得られたフラレン誘導体を用いた光電変換素子

フラレン誘導体として合成例5で得られた誘導体 $RuC_{60}(BiPhCOOH-4)_5Cp$ を用いた他は、実施例1と同様にして、ITOに自己組織化単分子膜を作製し、光電変換素子を製造した。さらに、実施例1と同様に電極上に固定された分子の数()を測定したところ $0.08 nmol cm^{-2}$ であった。

[比較例1] 合成例6で得られたフラレン誘導体を用いた光電変換素子

フラーレン誘導体として合成例6で得られた誘導体 $C_{60}(CH_3)_5C_3H_6Si(OCH_3)_3$ を用いた他は、実施例1と同様に、ITOに自己組織化単分子膜を作製し、光電変換素子を製造した。さらに、実施例1と同様に電極上に固定された分子の数()を測定したところ $0.24 \text{ nmol cm}^{-2}$ であった。

[実施例5] 実施例1の光電変換素子を用いた太陽電池

作用極として実施例1で得られた $FeC_{60}(C_6H_4COOH-4)_5Cp$ が自己組織化された単分子膜が積層された光電変換素子を、対極として白金線を、これらの2つの極を0.1モル硫酸ナトリウムを含む水溶液に電子受容体として酸素(O_2)とメチルピオローゲン(MV^{2+})とを溶存させた電解質溶液中で対向させて配置し、本発明の太陽電池を製造した。この際、当該電解質溶液が2つの極の間に存し電荷移動層として機能している。

10

そして、参照電極として $Ag/AgCl$ 電極を用いて、25℃の条件下で、前記太陽電池について光電流測定実験を行った。

作用極の電位を0Vに設定して、波長400nm、強度407 μ WのXeランプからの単色光を太陽電池に照射すると、カソード電流が観測された。この際の吸光度(A)は、 2.34×10^{-4} で、光電流(i)は 11.3×10^{-9} Aであった。

以下の式にしたがって、ITO上の化合物によって吸収された光子の数に対する流れた電子数の割合を表す量子収率()を求めたところ、16%であった。

$$\text{量子収率()} = (i/e) / [I(1 - 10^{-A})] \times 100 (\%)$$

ここで、 $I = (W/hc)$ であり、単位時間、単位面積あたりのフォトン数 ($8.2 \times 10^{14} \text{ WJ}$) を、iは光電流(A)を、Aはnmにおける吸光度を表す。なお、eは電気素量(C) = 1.60×10^{-19} C、Wは実験に用いたnmにおける光照射パワー(W) = 407×10^{-6} W、 λ は実験に用いた光照射波長(m) = 400nm、hはプランク定数(Js) = 6.63×10^{-34} Js、cは光速(ms^{-1}) = $3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ を表す。

20

作用極の電位を-0.12Vに設定してバイアス電圧をかけたときの光電流(i)は 24.0×10^{-9} Aであった。このときの量子収率()は24%であった。

また、波長が400nm~600nmの光を照射したときの光電流スペクトルと、 $FeC_{60}(C_6H_4COOH-4)_5Cp$ のTHF溶液中での吸収スペクトルとがほぼ同じ形状を示した。これによって、 $FeC_{60}(C_6H_4COOH-4)_5Cp$ が光電流変換の活性中心であることが確認された。

30

[実施例6] 実施例2の光電変換素子を用いた太陽電池

作用極として実施例2で得られた $RuC_{60}(C_6H_4COOH-4)_5Cp$ が自己組織化された単分子膜が積層された光電変換素子を、対極として白金線を、これらの2つの電極を0.1モル硫酸ナトリウムを含む水溶液に電子供与体としてアスコルビン酸(AsA)を溶存させた電解質溶液中で対向させて配置し、本発明の太陽電池を製造した。この際、当該電解質溶液が2つの極の間に存し電荷移動層として機能している。

そして、参照電極として $Ag/AgCl$ 電極を用いて、25℃の条件下で、前記太陽電池について光電流測定実験を行った。

また、作用極の電位を0Vに設定して、波長400nm、強度407 μ WのXeランプからの単色光を当該太陽電池に照射すると、アノード電流が観測された。この際の吸光度(A)は、 2.90×10^{-4} で、光電流(i)は 44.0×10^{-9} Aであった。また、ITO上の化合物によって吸収された光子の数に対する流れた電子数の割合を表す量子収率()を上記式にしたがって求めたところその値は、50%であった。

40

作用極の電位を0.1Vに設定してバイアス電圧をかけたときの光電流(i)は 88.0×10^{-9} Aであった。このときの量子収率()は100%であった。

[実施例7] 実施例3の光電変換素子を用いた太陽電池

実施例3の光電変換素子を用いた他は、実施例5と同様に本発明の太陽電池を製造した。

また、実施例5と同様に、作用極の電位を0Vに設定して、波長400nm、強度407

50

μW のXeランプからの単色光を当該太陽電池に照射すると、カソード電流が観測された。この際の吸光度(A)は、 1.9×10^{-4} で、光電流(i)は $12.0 \times 10^{-9}\text{A}$ であった。また、ITO上の化合物によって吸収された光子の数に対する流れた電子数の割合を表す量子収率()を上記式にしたがって求めたところその値は、21%であった。

作用極の電位を -0.12V に設定してバイアス電圧をかけたときの光電流(i)は $1.2 \times 10^{-9}\text{A}$ であった。このときの量子収率()は37%であった。

[実施例8] 実施例4の光電変換素子を用いた太陽電池

実施例4の光電変換素子を用いた他は、実施例6と同様に本発明の太陽電池を製造した。

10

また、実施例6と同様に、作用極の電位を 0V に設定して、波長 400nm 、強度 $407\mu\text{W}$ のXeランプからの単色光を当該太陽電池に照射すると、アノード電流が観測された。この際の吸光度(A)は、 1.87×10^{-4} で、光電流(i)は $28.0 \times 10^{-9}\text{A}$ であった。また、ITO上の化合物によって吸収された光子の数に対する流れた電子数の割合を表す量子収率()を上記式にしたがって求めたところその値は、50%であった。

作用極の電位を 0.1V に設定してバイアス電圧をかけたときの光電流(i)は $47.0 \times 10^{-9}\text{A}$ であった。このときの量子収率()は83%であった。

[実施例9] 実施例4の光電変換素子を用いた太陽電池

実施例4の光電変換素子を用いた他は、実施例5と同様に本発明の太陽電池を製造した。

20

また、実施例5と同様に、作用極の電位を 0V に設定して、波長 400nm 、強度 $407\mu\text{W}$ のXeランプからの単色光を当該太陽電池に照射すると、カソード電流が観測された。この際の吸光度(A)は、 1.87×10^{-4} で、光電流(i)は $19.0 \times 10^{-9}\text{A}$ であった。また、ITO上の化合物によって吸収された光子の数に対する流れた電子数の割合を表す量子収率()を上記式にしたがって求めたところその値は、34%であった。

作用極の電位を -0.15V に設定してバイアス電圧をかけたときの光電流(i)は $2.3 \times 10^{-9}\text{A}$ であった。このときの量子収率()は57%であった。

[比較例2] 比較例1の光電変換素子を用いた太陽電池

比較例1の光電変換素子を用いた他は、実施例6と同様に太陽電池を製造した。

30

また、実施例6と同様に、作用極の電位を 0V に設定して、波長 400nm 、強度 $407\mu\text{W}$ のXeランプからの単色光を当該太陽電池に照射すると、アノード電流が観測された。この際の吸光度(A)は、 5.18×10^{-4} で、光電流(i)は $4.4 \times 10^{-9}\text{A}$ であった。また、ITO上の化合物によって吸収された光子の数に対する流れた電子数の割合を表す量子収率()を上記式にしたがって求めたところその値は、2.8%であった。

作用極の電位を 0.07V に設定してバイアス電圧をかけたときの光電流(i)は $12.8 \times 10^{-9}\text{A}$ であった。このときの量子収率()は8.2%であった。

また、波長が $400\text{nm} \sim 600\text{nm}$ の光を照射したときの光電流スペクトルと、 $\text{C}_{60}(\text{CH}_3)_5\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ のTHF溶液中での吸収スペクトルとがほぼ同じ形状を示した。これによって、 $\text{C}_{60}(\text{CH}_3)_5\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ が光電流変換の活性中心であることが確認された。

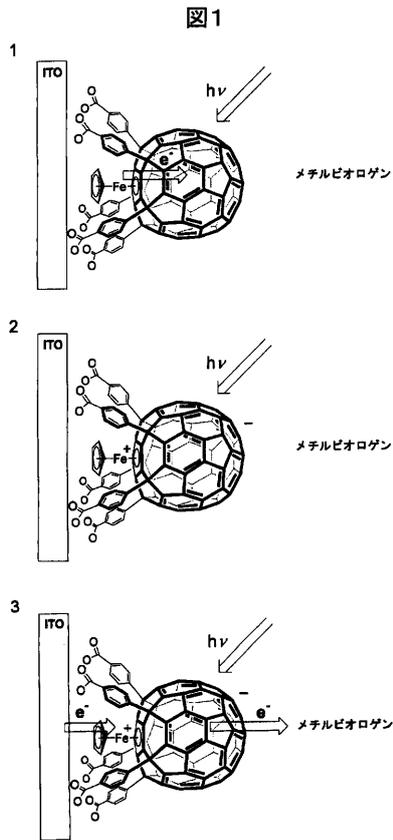
40

【産業上の利用可能性】

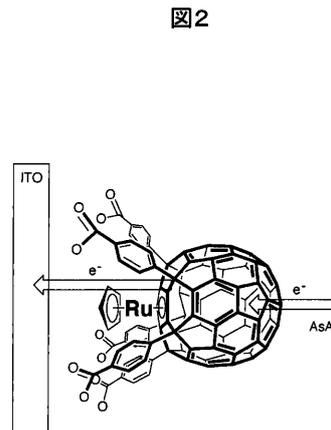
【0007】

本発明で得られた光電変換素子材料および光電変換素子は、たとえば、有機太陽電池等に利用することができる。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成20年12月22日 (2008.12.22)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

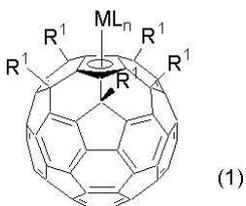
【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

下記式 (1)

【 化 1 】



[式中、R¹ はそれぞれ独立して置換基を有する有機基を示し、Mは金属原子を示し、LはMの配位子であり、nはLの数である。]
で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

【 請求項 2 】

請求項 1 に記載の光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する、光電変換素子。

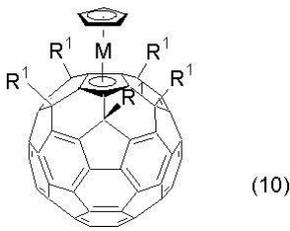
【 請求項 3 】

請求項 2 に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

【請求項4】

下記式(10)

【化2】



[式中、 R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、アミノ基、シリル基、アルキルチオ基($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、アリールチオ基($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、アルキルスルホニル基($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)またはアリールスルホニル基($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)]を示し、

Mは金属原子を示す。]

で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

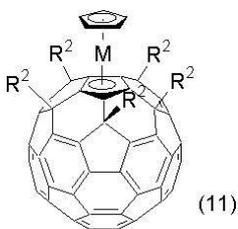
【請求項5】

R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基または $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基を示す、請求項4に記載の光電変換材料。

【請求項6】

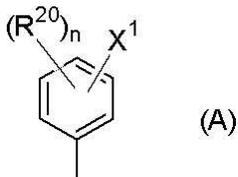
下記式(11)

【化3】



[式中、 R^2 はそれぞれ独立して下記式(A)]

【化4】



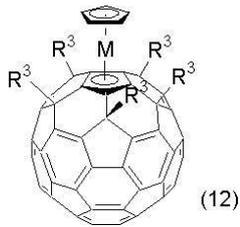
(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、 n は0~4の整数である。)で表される基であり、Mは金属原子を示す。]

で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

【請求項7】

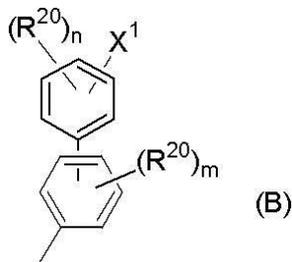
下記式(12)

【化 5】



[式中、 R^3 はそれぞれ独立して下記式 (B)

【化 6】



(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、 n は 0 ~ 4 の整数であり、 m は 0 ~ 4 の整数である。) で表される基であり、 M は金属原子を示す。]

で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

【請求項 8】

M が Fe または Ru を示す請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の光電変換材料。

【請求項 9】

請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する、光電変換素子。

【請求項 10】

自己組織化された請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の光電変換材料の単分子膜が形成された ITO 電極を有する、光電変換素子。

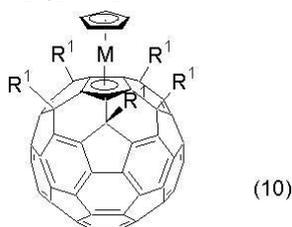
【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

【請求項 12】

下記式 (10)

【化 7】



[式中、 R^1 はそれぞれ独立してチオール基またはジスルフィド基を有する、 $C_1 \sim C_3$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、アミノ基、シリル基、アルキルチオ基 ($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、アリールチオ基 ($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、アルキルスルホニル基 ($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。) またはアリールスルホニル基 ($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。) を示し、

M は金属原子を示す。]

で表されるフラレン誘導体を含む、光電変換材料。

【請求項 1 3】

R¹ はそれぞれ独立してチオール基またはジスルフィド基を有する、C₁ ~ C₃₀ アルキル基、C₂ ~ C₃₀ アルケニル基、C₂ ~ C₃₀ アルキニル基、C₄ ~ C₃₀ アルキルジエニル基、C₆ ~ C₁₈ アリール基、C₇ ~ C₃₀ アルキルアリール基、C₇ ~ C₃₀ アリールアルキル基、C₄ ~ C₃₀ シクロアルキル基または C₄ ~ C₃₀ シクロアルケニル基を示す、請求項 1 2 に記載の光電変換材料。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 または 1 3 に記載の光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する、光電変換素子。

【請求項 1 5】

自己組織化された請求項 1 2 または 1 3 に記載の光電変換材料の単分子膜が形成された金電極を有する、光電変換素子。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 または 1 5 に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はフラレン誘導体を含む光電変換材料、光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する光電変換素子、および、当該光電変換素子を有する太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素原子が球状またはラグビーボール状に配置して形成される炭素クラスター（以下、「フラレン」ともいう）の合成法が確立されて以来、フラレンに関する研究が精力的に展開されている。その結果、数多くのフラレン誘導体が合成されてきた。

【0003】

一般的に、フラレン誘導体は広く拡張した電子系を有する。そしてフラレン誘導体は HOMO - LUMO ギャップが比較的小さく（1.5 ~ 2.0 eV 程度）、かつ、幅広い波長域での光吸収特性と高効率な Singlet-to-Triplet 項間交差を経由した発光特性とを有することが特徴的である。また、フラレンは炭素原子のみで構成されていながら、多段階の可逆な酸化還元反応（6電子還元）を示す。このような特性から、フラレン誘導体の応用の可能性は大変幅広く、たとえば、FET、有機 EL、太陽電池、触媒等の利用が考えられている。

【0004】

フラレン金属錯体の光吸収特性を利用した光電変換素子に関しては、フラレンの高い電子アクセプター能の性質を利用した人工光合成構築の研究が報告されている。具体的には、フェロセン（電子ドナー）-ポルフィリン（光吸収中心）-フラレン（電子アクセプター）を用いて化学結合を介して連結した分子を金電極上に作製した単分子膜の湿式太陽電池 [Eur. J. Org. Chem. 2445. (1999) (非特許文献 1)] や、フラレン金属錯体とポルフィリンを連結した分子を ITO 電極上に固定した湿式太陽電池 [J. Am. Chem. Soc. 127, 2380, (2005)] (非特許文献 2)] などが報告されている。

しかしながら、これらの太陽電池において、その光電変換素子に用いるフラレン誘導体の合成が煩雑であることに加えて、所望の特性を十分に発揮できないという問題点があった。

【発明の開示】

【 0 0 0 5 】

上記の状況の下、たとえば、光電流発生量子効率が高いフラーレン誘導体が求められている。光電流発生量子効率が高く、かつ、合成が容易なフラーレン誘導体が求められている。また、発電効率の高い太陽電池が求められている。

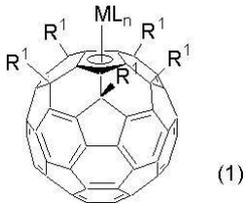
【 0 0 0 6 】

本発明者等は、比較的合成が容易なフラーレン誘導体の中から、光電流発生量子効率が高い誘導体を見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。本発明は以下のようなフラーレン誘導体を含む光電変換材料、光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する光電変換素子、および、当該光電変換素子を有する太陽電池を提供する。

【 0 0 0 7 】

[1] 下記式 (1)

【 化 8 】



[式中、 R^1 はそれぞれ独立して置換基を有する有機基を示し、 M は金属原子を示し、 L は M の配位子であり、 n は L の数である。]
で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

[1] において、 R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基を含む有機基であることが好ましい。また、 M は Fe または Ru が好ましい。

【 0 0 0 8 】

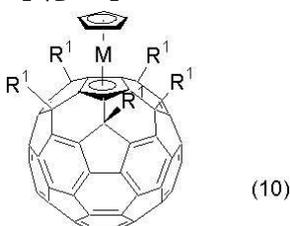
[2] [1] に記載の光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する、光電変換素子。

[3] [2] に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

【 0 0 0 9 】

[4] 下記式 (1 0)

【 化 9 】



[式中、 R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、アミノ基、シリル基、アルキルチオ基 ($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、アリールチオ基 ($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、アルキルスルホニル基 ($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。) またはアリールスルホニル基 ($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。) を示し、

M は金属原子を示す。]

で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

【 0 0 1 0 】

[5] R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を有する

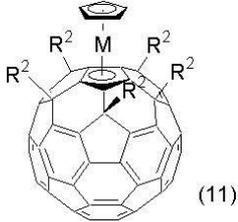
、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基または $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基を示す、[4]に記載の光電変換材料。

[5]において、 R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基を含む有機基であることが好ましい。また、 M は Fe または Ru が好ましい。

【0011】

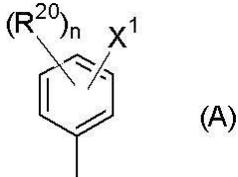
[6] 下記式(11)

【化10】



[式中、 R^2 はそれぞれ独立して下記式(A)

【化11】



(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、 n は0~4の整数である。)で表される基であり、 M は金属原子を示す。]

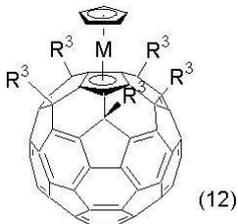
で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

[6]において、 X^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基を示すことが好ましく、 n は0が好ましく、 X^1 はパラ位にあることが好ましい。

【0012】

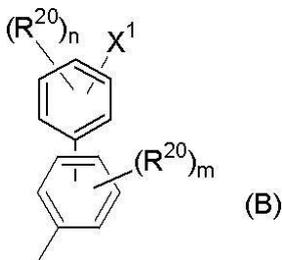
[7] 下記式(12)

【化12】



[式中、 R^3 はそれぞれ独立して下記式(B)

【化13】



(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、 n は0~4の整数であり、 m は0~4の整数である。)で表され

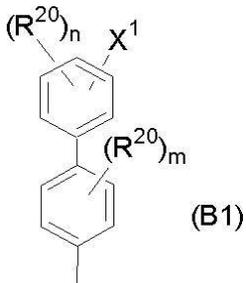
る基であり、Mは金属原子を示す。]

で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

【0013】

[7]において、式(B)で表される基は、下記式(B1)

【化14】



(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を示し、Mは金属原子を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、nは0~4の整数であり、mは0~4の整数である。)で表される基であることが好ましい。

式(B)または式(B1)において、 X^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基を示すことが好ましく、nとmはそれぞれ0が好ましく、 X^1 はパラ位にあることが好ましい。

【0014】

[8] MがFeまたはRuを示す[4]~[7]のいずれかに記載の光電変換材料。

[9] [4]~[8]のいずれかに記載の光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する、光電変換素子。

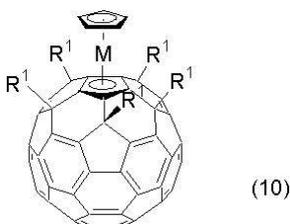
[10] 自己組織化された[4]~[8]のいずれかに記載の光電変換材料の単分子膜が形成されたITO電極を有する、光電変換素子。

[11] [9]または[10]に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

【0015】

[12] 下記式(10)

【化15】



[式中、 R^1 はそれぞれ独立してチオール基またはジスルフィド基を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、アミノ基、シリル基、アルキルチオ基(- SY^1 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、アリールチオ基(- SY^2 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、アルキルスルホニル基(- SO_2Y^3 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)またはアリールスルホニル基(- SO_2Y^4 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)を示し、Mは金属原子を示す。]

で表されるフラーレン誘導体を含む、光電変換材料。

【0016】

[13] R^1 はそれぞれ独立してチオール基またはジスルフィド基を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基または $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基を示す、[12]に記載の光電変換材料。

[14] [12]または[13]に記載の光電変換材料が自己組織化された単分子膜を

有する、光電変換素子。

[1 5] 自己組織化された [1 2] または [1 3] に記載の光電変換材料の単分子膜が形成された金電極を有する、光電変換素子。

[1 6] [1 4] または [1 5] に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

【 0 0 1 7 】

本発明の好ましい態様に係るフラレン誘導体を用いると、たとえば、光電流発生の量子効率が極めて高い光電変換材料が提供できる。また、たとえば、合成が容易なフラレン誘導体を含む、光電流発生の量子効率が極めて高い光電変換材料が提供できる。本発明の好ましい態様に係る光電変換素子は量子効率が低い。また、本発明の好ましい態様に係る太陽電池は効率的に発電をすることができ、また、低いコストで製造できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

図 1 は、光電変換素子を用いた光電変換のメカニズムを示す。

図 2 は、光電変換素子を用いた光電変換のメカニズムを示す。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

1. 本発明の光電変換材料に含まれるフラレン誘導体

上述したとおり、本発明の製造方法で得られるフラレン誘導体は、 $C_{60}(R^1)_5(MLn)$ [式中、 R^1 はそれぞれ独立して置換基を有する有機基を示し、 M は金属原子を示し、 L は M の配位子であり、 n は L の数である。] で表されるフラレン誘導体であり、具体的には、上記式 (1) で表されるフラレン誘導体である。

【 0 0 2 0 】

(1) 式中、 R^1 はそれぞれ独立して置換基を有する有機基を示す。これらの有機基の中でも、 R^1 はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいシリル基、置換基を有してもよいアルキルチオ基 ($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリールチオ基 ($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基 ($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリールスルホニル基 ($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す) が好ましい。

【 0 0 2 1 】

R^1 は、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、チオール基、ジスルフィド基、エステル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる 1 以上の置換基を有することができる。 R^1 は、これらの置換基の中でも、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、チオール基およびジスルフィド基なる群から選ばれる 1 以上の置換基を有することが好ましい。

【 0 0 2 2 】

(1) 式中、 M は金属原子であれば特に限定されず、典型金属でも遷移金属であってもよい。 M の具体例としては、 Li 、 K 、 Na 、 Mg 、 Al 等の典型金属、 Ti 、 Zr 、 V 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Re 、 Fe 、 Ru 、 Os 、 Rh 、 Ir 、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Zn 等の遷移金属などが挙げられる。得られるフラレン誘導体を電子材料に用いる場合には、 M は遷移金属であると金属に特有の酸化還元挙動に基づく電子的性質がフラレン骨格に付与されるため好ましく、さらに、遷移金属の中でも、 Fe 、 Ru 、 Os 、 Rh 、 Ir 、 Ni 、 Pd 、 Pt 等の 8 ~ 10 族の遷移金属が好ましく、さらに Fe 、 Ru 、 Os 等の 8 族の遷移金属が好ましく、 Fe または Ru が特に好ましい。

【 0 0 2 3 】

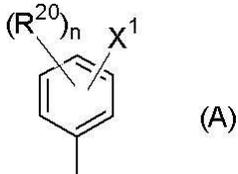
(1) 式中、 n は L (M の配位子) の数であり、 M の配位子の数としてあり得る整数以下でかつ 0 以上の数であれば特に限定されないが、0 ~ 5 の整数であることが好ましい。なお、 L が 2 以上の場合、配位子 L は互いに同一であっても異なってもよい。

また、 L は水素原子、 C 、 Br 、 I 等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、並びに、メチル基、エチル基等のアルキル基、カルボニル基、アルキン基またはシクロペンタジエニル基であることが好ましい。

【0024】

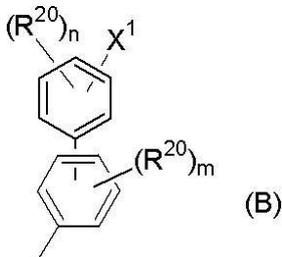
また、(1) で表されるフラーレン誘導体が ITO (インジウム - スズ酸化物) 電極に用いられる場合には、(1) 式中、 R^1 はそれぞれ独立して、カルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、アミノ基、シリル基、アルキルチオ基 ($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、アリールチオ基 ($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、アルキルスルホニル基 ($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。) またはアリールスルホニル基 ($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。) を示すことが好ましく、 R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を有する、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基または $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基を示すことがさらに好ましい。さらには、(1) 式中、 R^1 はそれぞれ独立して、

【化16】



(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、 n は 0 ~ 4 の整数である。) で表される基、または、

【化17】



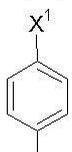
(式中、 X^1 はカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を示し、 R^{20} はそれぞれ独立して有機基を示し、 n は 0 ~ 4 の整数であり、 m は 0 ~ 4 の整数である。)

で表される基が好ましい。ここで、式 (A) および式 (B) 中、 n と m は共に 0 であることが好ましい。また、 R^{20} は有機基であれば特に限定されないが、 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基が好ましい。

【0025】

また、式 (A) は

【化18】

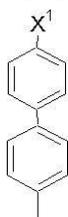


(式中、 X^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、チオール基ま

たはジスルフィド基を示す。)

で表される基であることが特に好ましく、式(B)は

【化19】



(式中、 X^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、チオール基またはジスルフィド基を示す。)

で表される基であることが特に好ましい。

【0026】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基」の炭化水素基は、飽和若しくは不飽和の非環式であってもよいし、飽和若しくは不飽和の環式であってもよい。 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基が非環式の場合には、線状でもよいし、枝分かれでもよい。「 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基」には、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基、($C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基などが含まれる。

【0027】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

【0028】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基であることが更に好ましい。アルケニル基の例としては、制限するわけではないが、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチルアリル、2-ブテニル等を挙げることができる。

【0029】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基であることが更に好ましい。アルキニル基の例としては、制限するわけではないが、エチニル、プロピニル、ブチニル等を挙げることができる。

【0030】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ アルキルジエニル基であることが好ましく、 $C_4 \sim C_6$ アルキルジエニル基であることが更に好ましい。アルキルジエニル基の例としては、制限するわけではないが、1,3-ブタジエニル等を挙げることができる。

【0031】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基であることが好ましい。アリール基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、インデニル、ピフェニリル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

【0032】

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリール基であることが好ましい。アルキルアリール基の例としては、制限するわけではないが、*o*-トリル、*m*-トリル、*p*-トリル、2,3-キシリル、2,4-キシリル、2,5-キシリル、*o*-クメニル、*m*-クメニル、*p*-クメニル、メシチル等を挙げることができる。

る。

【 0 0 3 3 】

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{30}$ アリアルアルキル基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アリアルアルキル基であることが好ましい。アリアルアルキル基の例としては、制限するわけではないが、ベンジル、フェネチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、1-ナフチルメチル、2-ナフチルメチル、2,2-ジフェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル等を挙げることができる。

【 0 0 3 4 】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル基であることが好ましい。シクロアルキル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

【 0 0 3 5 】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルケニル基であることが好ましい。シクロアルケニル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等を挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基であることが更に好ましい。アルコキシ基の例としては、制限するわけではないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ等がある。

【 0 0 3 7 】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{30}$ アリアルオキシ基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリアルオキシ基であることが好ましい。アリアルオキシ基の例としては、制限するわけではないが、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等を挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

本明細書において、「アルキルチオ基 ($-S Y^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。) 」及び「アルキルスルホニル基 ($-S O_2 Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。) 」において、 Y^1 及び Y^3 は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

【 0 0 3 9 】

本明細書において、「アリアルチオ基 ($-S Y^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリアル基を示す。) 」及び「アリアルスルホニル基 ($-S O_2 Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリアル基を示す。) 」において、 Y^2 及び Y^4 は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリアル基であることが好ましい。アリアル基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、インデニル、ピフェニル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

2. 本発明の光電変換材料に含まれるフラレン誘導体の製造方法

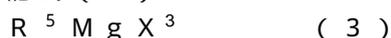
本発明の光電変換材料に含まれるフラレン誘導体の製造方法は特に限定されるものではないが、たとえば、フラレン、下記式 (2)



[式中、 R^4 は有機基を示し； X^2 はハロゲン原子を示す。]

で表されるハロゲン化有機化合物 (A)、

下記式 (3)



[式中、 R^5 は有機基を示し； X^3 はハロゲン原子を示す。]

で表されるグリニャール試薬 (B)、および、1 価もしくは 2 価の銅化合物から調製される有機銅試薬 (C) を反応させてフラレン誘導体を合成することができる。

【 0 0 4 1 】

2 . 1 フラレン

本発明のフラレン誘導体の製造方法に用いられるフラレンは、たとえば、フラレン C_{60} (いわゆる「バックミンスター・フラレン」) が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

2 . 2 ハロゲン化有機化合物 (A)

本発明の製造方法で用いられるハロゲン化有機化合物 (A) は上記式 (2) で表される。

(2) 式中、 R^4 は有機基であれば特に限定されるものではないが、たとえば、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基 ($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)、置換基を有していてもよいアリールチオ基 ($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、置換基を有していてもよいアルキルスルホニル基 ($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)、置換基を有していてもよいアリールスルホニル基 ($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。) を示す。

【 0 0 4 3 】

さらに具体的には、 R^4 は、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基、アルコキシ基等の官能基を含む置換基を有することができる。ハロゲン化有機化合物の合成の容易性の点から、エステル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基およびアリール基からなる群から選ばれる 1 つ以上の官能基を含むことが好ましい。この際、 R^4 に含まれる官能基が 2 以上の場合、各官能基は同一であっても異なってもよい。

(2) 式中、 X^2 はハロゲン原子を示す。 X^2 はハロゲン原子の中でも、Cl、Br または I が好ましい。

【 0 0 4 4 】

2 . 3 グリニャール試薬 (B)

本発明の製造方法で用いられるグリニャール試薬 (B) は上記式 (3) で表される。

(3) 式中、 R^5 はグリニャール試薬の調整が可能な不活性置換基を有する有機基であれば特に限定されるものではない。上記置換基としては、たとえば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基またはアリール基が挙げられる。

(3) 式中、 X^3 はハロゲン原子を示す。 X^3 はハロゲン原子の中でも、Cl、Br または I が好ましい。

【 0 0 4 5 】

2 . 4 有機銅試薬 (C)

本発明の製造方法で用いられる有機銅試薬 (C) は、1 価または 2 価の銅化合物から調整されたものであれば、特に限定されるものではない。これらの中でも、精製が容易で純度を高めることができる点から、有機銅試薬として $CuBr \cdot S(CH_3)_2$ を用いることが好ましい。

また、有機銅試薬の安定化や溶解度を向上させること等を目的として、場合により、N、N - ジメチルイミダゾリジノン (DMI) や、N - ブチルピロリドン (NBT) などの添加剤を適時用いることもできる。

【 0 0 4 6 】

2 . 5 混合比等

通常、ハロゲン化有機化合物 (A)、グリニャール試薬 (B) および有機銅試薬 (C)

は、フラレンに対して5～50当量、好ましくは10～20当量用いられる。

また、本件発明の製造方法に用いられるハロゲン化有機化合物(A)とグリニャール試薬(B)との混合比(モル比)は1:0.8～1:1の範囲が好ましく、グリニャール試薬(B)と有機銅試薬(C)との混合比(モル比)は1:0.8～0.8:1の範囲が好ましい。

高純度のフラレン誘導体を合成するためには、グリニャール試薬に対してハロゲン化有機化合物と有機銅試薬をやや過剰に用いることが好ましい。

【0047】

2.6 反応条件

本発明の光電変換材料に含まれるフラレン誘導体の製造方法における、フラレン、ハロゲン化有機化合物(A)、グリニャール試薬(B)および有機銅試薬(C)の反応は、一般的には、トルエン、テトラヒドロフラン、ジクロロベンゼン、またはそれらの混合溶媒などの不活性溶媒中で行われる。

当該反応は-70～70の温度範囲で行われることが好ましく、-50～50の温度範囲で行われることがさらに好ましい。

また、反応時間は用いられる溶媒や温度等に依存するが、一般的には、通常、数分～5時間、好ましくは10分～4時間程度で行われる。

【0048】

本発明の光電変換材料に含まれるフラレン誘導体の合成反応の停止は、塩化アンモニウム水溶液などを反応系中に添加することによって行うことができる。

このようにして得られたフラレン誘導体において、フラレン骨格に直接結合する水素原子を金属原子または金属含有基に置換することにより、金属錯体を有するフラレン誘導体を合成できる。置換は、公知の方法で行うことができるが、たとえば、フラレン誘導体を有機溶媒に溶解させて有機金属(たとえば $[CpFe(CO)_2]_2$ や $[RuCp(CH_3CN)_3][PF_6]$ 等)を加えて反応させることによって行われる。

【0049】

2.7 フラレン誘導体の単離

本発明の光電変換材料に含まれるフラレン誘導体の合成反応の反応系からフラレン誘導体を単離する方法は、特に限定されないが、たとえば反応液をそのままシリカゲルカラムに通すことによって、無機物等の副生成物を除くことによって行われる。必要に応じて、単離した物質について、HPLCや通常のカラムクロマトグラフィー等で更に精製し、フラレン誘導体の純度を向上させてもよい。

【0050】

2.8 フラレン骨格に付加された置換基の変換

上記本発明のフラレン誘導体合成反応によってフラレン骨格に付加された置換基を変換することができる。

たとえば、カルボキシル基が付加されたフラレン誘導体は、上記フラレン誘導体合成反応によって得られた、エステル基が置換基として付加されたフラレン誘導体にNaHやNaOH等の塩基を添加して処理し、エステル基をカルボキシル基に変換することによって得ることができる。

【0051】

3. 本発明の光電変換素子

本発明の光電変換素子は、支持体の上に前記光電変換材料が自己組織化された単分子膜が形成された構成を有する。

本発明の光電変換素子に用いられる支持体には、金属板のような導電性材料や、ガラス板やプラスチックフィルムのような非導電性材料に導電性物質を設けた構造のものを可以用ることができる。支持体に用いられる材料の例としては金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム)あるいは導電性金属酸化物(例えばインジウム-スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーブしたもの)や炭素を挙げることができる。支持体の厚さは特に制約されないが、0.3mm～5mmが好ましい。

【0052】

また支持体は実質的に透明であることが好ましく、実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることがさらに好ましく、80%以上であることが最も好ましい。透明な支持体を得るためには、ガラス板またはプラスチックフィルムの表面に、導電性金属酸化物からなる導電性層を設けることが好ましい。透明な支持体を用いる場合、光は支持体側から入射させることが好ましい。

支持体の表面抵抗は、 $50 \text{ } \Omega / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $10 \text{ } \Omega / \text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましい。

【0053】

また、自己組織化された膜とは、膜を構成する有機化合物の一部を、基板表面の官能基と結合させたものであり、きわめて欠陥が少なく、高い秩序性すなわち結晶性を有した膜である。この自己組織化された膜は、製造方法が比較的簡便であるため、基板への成膜を容易に行うことができる。

本発明の自己組織化された単分子膜は、当該膜を構成するフラレン誘導体の一部を電極等の支持体の表面に結合させたものである。

【0054】

支持体表面への結合方法は特に限定されないが、たとえば、フラレン誘導体の溶液を調整し、表面処理を施した基板を浸漬することによって、自己組織化されたフラレン誘導体の単分子膜を支持体表面上に形成させたり、表面処理を行わずに単分子膜を形成させることができる。

【0055】

本発明の光電変換素子用材料を得るのに用いられる支持体としては、たとえば、用いられるフラレン誘導体が有する官能基とは反対の電荷を持つように表面処理され且つ導電性の支持体が挙げられる。好ましい支持体として、ガラス基板上にITOが蒸着されたITO電極や、ガラス基板上に金が蒸着された金電極等を挙げることができる。

【0056】

金電極上にアニオン性表面を付与する処理を行なうには、たとえば、メルカプトエタンスルホン酸(MES)のように、一方の末端に金と結合するチオール部位を有し、他方の末端にはアニオン性部位を有する化合物のエタノール溶液に金電極を浸す。その後、水で洗浄して結合していないMESを洗い流す。逆に、カチオン性表面を作製するときにはチオール部位とカチオン性部位を両末端に有する化合物(例えば、メルカプトエチルアミン塩酸塩)の水溶液を用いてアニオン性表面電極の場合と同様の操作を行なう。

基板としてITO電極を用いる場合も、金電極と全く同じ手法により、表面がアニオン性またはカチオン性になるように処理することができる。

【0057】

このように、アニオン性またはカチオン性を有するように表面処理された支持体を、前述のフラレン誘導体の溶液に浸漬した後、洗浄して、支持体に結合していないフラレン誘導体を洗い流すことにより、支持体上にフラレン誘導体が自己組織化された単分子膜が形成される。このようにして、光電変換材料が自己組織化された単分子膜を有する光電変換素子を得ることもできる。

【0058】

単分子膜が形成される支持体がITO電極の場合には、当該単分子膜に含まれる上記式(1)で表されるフラレン誘導体における R^1 はそれぞれ独立してカルボン酸基、リン酸基、またはホスホン酸基を有することが好ましく、これらの置換基がフラレン骨格部位と共役結合によって結合していることがさらに好ましい。

【0059】

また、単分子膜が形成される支持体が金電極の場合には、当該単分子膜に含まれる上記式(1)で表されるフラレン誘導体における R^1 はそれぞれ独立してチオール基またはジスルフィド基を有することが好ましく、これらの置換基がフラレン骨格部位と共役結合によって結合していることがさらに好ましい。

【 0 0 6 0 】

本発明の光電変換素子は、支持体上に単分子膜が形成されているが、必要に応じて、更に別の物質を積層させた多層構造を有してもよい。そのような多層構造は、一般的に、交互積層法として知られる手法に従って、最外層の物質と反対の電荷を有する物質の溶液に逐次浸漬することによって得られる。

【 0 0 6 1 】

4．本発明の太陽電池

本発明の太陽電池は、上記光電変換素子を含む太陽電池であれば特に限定されるものではないが、たとえば、本発明の光電変換素子の単分子膜上に電荷移動層が積層され、この電荷移動層上にさらに対向電極が形成された電池が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

本発明の太陽電池が有する電荷移動層は、公知の電荷移動層が用いられる。本発明の太陽電池が有する電荷移動層は、たとえば、レドックス電解質の分散物で構成される。そして、この分散物は、溶液である場合に液体電解質、常温において固体である高分子中に分散させた場合に固体高分子電解質、ゲル状物質に分散された場合にゲル電解質と呼ばれる。電荷移動層として液体電解質が用いられる場合、その溶媒としては、電気化学的に不活性なものが用いられ、たとえば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等が用いられる。ここで、レドックス電解質としては、 I^- / I_3^- 系や、 Br^- / Br_3^- 系、キノン/ヒドロキノン系等が挙げられる。このようなレドックス電解質は、公知の方法によって得ることができ、たとえば、 I^- / I_3^- 系の電解質は、ヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素を混合することによって得ることができる。

また、本発明において用いられる電荷移動層の具体例としては、メチルピオロゲンを溶存させた硫酸ナトリウム水溶液である液体電解質が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

本発明の太陽電池が有する対向電極は、導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料が用いられるが、 I_3^- イオン等の酸化や他のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものが好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したものの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

5．本発明の光電変換素子を用いた光電変換のメカニズム

本発明の光電変換素子を用いた光電変換のメカニズムを、図1および図2に基づいて説明する。

図1を用いて、Fe原子を含むフラレン誘導体の単分子膜がITO電極上に形成された光電変換素子で、カソード電流が流れる一例を説明する。まず、外部から照射される光エネルギー($h\nu$)はFe原子を含むバッキーメタロセン誘導体で吸収されると、当該誘導体中のメタロセン(Fe)部位がフラレン部位に電子を供与し(図1-1)、分子内電荷分離状態が生じる(図1-2)。その後、電荷移動層を構成する酸素とメチルピオロゲン(MV^{2+})を溶存させた電解質溶液にフラレン誘導体のLUMOに入った電子(e^-)を供与すると共に、ITO電極がメタロセン(Fe)部位に電子(e^-)を供与する(図1-3)。その結果、カソード電流が発生し、当該太陽電池に接続された回路に電流が流れることになる。図2を用いて、Ru原子を含むフラレン誘導体の単分子膜がITO電極上に形成された光電変換素子で、アノード電流が流れる一例を説明する。まず、外部から照射される光エネルギー($h\nu$)がRu原子を含むバッキーメタロセン誘導体で吸収されると、電荷移動層を構成するアスコルビン酸(ASA)がフラレンに電子(e^-)を供与し、フラレン誘導体のLUMOに入った電子(e^-)がITO電極に供与される。その結果、アノード電流が発生し、太陽電池に接続された回路に電流が流れることになる。

【実施例】

【 0 0 6 5 】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0066】

[合成例1] $C_{60}(C_6H_4COOEt-4)_5H$ の製造

窒素雰囲気下において、2.0gのフラーレン C_{60} を90mLのオルトジクロロベンゼンに溶解させ、ハロゲン化有機化合物(A)として15当量のエトキシカルボニルメチル亜鉛臭化物試薬 $BrZnCH_2CO_2Et$ のTHF溶液(濃度約0.7M)、銅化合物(B)として15当量の臭化銅(I)ジメチルスルフィド錯体 $CuBr \cdot S(CH_3)_2$ 、および15当量のN,N-ジメチルイミダゾリジノン(4.75g)を加えて25℃で反応を行い、2.5時間後、2.0mLの飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止した。反応生成物を10mLの脱気したトルエンを加えて希釈し、展開溶媒をトルエンとしたシリカゲルショートパスを通して副生する亜鉛塩等を除去した。溶媒を留去して、メタノール100mLを加えて再沈して得られた固体をろ過後、メタノールで洗浄して2.94gの5重付加体 $C_{60}(C_6H_2COOEt-4)_5H$ を得た(単離収率92%)。

【0067】

得られた生成物のNMRによる分析データを以下に示す。

1H NMR ($CDCl_3$) 5.16 (s, 1H, CpH), 4.28 (q, $J = 7.16$ Hz, 2 H), 4.25 (q, $J = 7.16$ Hz, 4 H), 4.22 (q, $J = 7.16$ Hz, 4 H), 3.71 (s, 2 H), 3.69 (d, $J = 14.3$ Hz, 1 H), 3.61 (d, $J = 14.6$ Hz, 1 H), 3.54 (d, $J = 14.6$ Hz, 1 H), 3.50 (d, $J = 14.3$ Hz, 1 H), 1.29 (t, $J = 7.16$ Hz, 3 H), 1.28 (t, $J = 7.16$ Hz, 6 H), 1.24 (t, $J = 7.16$ Hz, 6 H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) 171.32, 170.49, 169.91, 155.17 (2C), 153.34 (2C), 152.15 (2C), 150.57 (2C), 148.59 (2C), 148.55 (2C), 148.24 (2C), 148.04 (2C), 148.00 (1C), 147.87 (2C), 147.63 (2C), 147.04 (2C), 146.92 (2C), 146.85 (1C), 146.52 (2C), 145.48 (2C), 145.13 (2C), 145.03 (2C), 144.56 (2C), 144.13 (2C), 144.01 (2C), 143.86 (2C), 143.85 (2C), 143.78 (2C), 143.69 (2C), 143.69 (2C), 143.57 (2C), 142.75 (2C), 61.23 (1C, CH_2CH_3), 61.18 (2C, CH_2CH_3), 61.14 (2C, CH_2CH_3), 57.56 (1C), 53.79 (2C), 52.39 (1C), 51.55 (2C), 44.58 (3C, CO_2), 44.09 (2C, CO_2), 14.26 (2C CH_3CH_3), 14.22 (3C, CH_2CH_3).

【0068】

[合成例2] $FeC_{60}(C_6H_4COOH-4)_5Cp$ の製造

合成例1で得られた $C_{60}(C_6H_4COOEt-4)_5H$ (292mg, 0.200mmol)をベンズニトリル(40mL)に溶解させ、 $[FeCp(CO)_2]_2$ (355mg, 1.00mmol)を加えて180℃で48時間加熱攪拌した。冷却後、展開溶媒をトルエンとしたシリカゲルクロマトグラフィーショートパスを通して副生物の金属塩等を除去した。溶媒を留去し、フラッシュカラムクロマトグラフィーにて単離し、176mgの $FeC_{60}(C_6H_4COOEt-4)_5Cp$ を得た(単離収率55.5%)。

【0069】

得られた生成物のNMR、IR、APCI-MSによる分析データを以下に示す。 1H NMR ($CDCl_3$): 1.47 (t, $J = 7.00$ Hz, 15H, CH_3), 3.24 (s, 5H, Cp), 4.45 (q, $J = 6.85$ Hz, 10H, CH_2), 7.95 (d, $J = 8.05$ Hz, 10H, ArH), 8.04 (d, $J = 8.00$ Hz, 10H, ArH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): (14.36 (5C, CH_3), 58.24 (5C, $C_{60}(sp^3)$), 61.32 (5C, CH_2), 73.52 (5C, Cp), 92.12 (5C, $C_{60}(C_{Cp})$), 128.82 (10C, Ar), 129.01 (5C, Ar), 129.41 (10C, Ar), 130.13 (5C, Ar), 143.16 (10C, C_{60}), 143.53 (10C, C_{60}), 147.25 (5C, C_{60}), 147.32 (5C, C_{60}), 147.98 (10C, C_{60}), 148.31 (5C, C_{60}), 151.75 (5C, C_{60}), 165.91 (5C, CO_2Et).

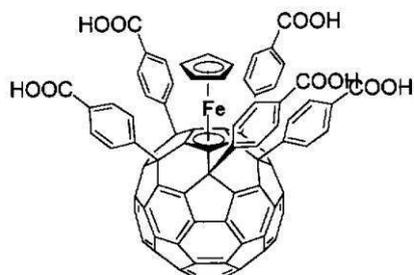
IR (powder, cm^{-1}): 2977 ($C-H$), 1713 (s, $C=O$), 1607 (s), 1268 (s), 1100 (s), 1019 (s), 752 (s), 696 (s).

APCI-MS (-): m/z 1586 (M^-). APCI-HRMS (-): calcd for $C_{110}H_{50}FeO_{10}$ (M^-) 1586.2753, found 1586.2792.

次に、得られた $\text{FeC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOEt}-4)_5\text{Cp}$ (15.8 mg, 0.0100 mmol) を、トルエン (5 mL) に溶解させ水酸化ナトリウムのメタノール溶液 (0.5 M, 0.20 mL, 0.10 mmol) を加え 60 °C にて 30 分間攪拌した。冷却後、析出した沈殿物をろ過し、ヘキサンで洗浄した。この固体を 1 N 塩酸 (2 mL) で処理し、水洗後乾燥させることにより、下記式 (20) に示される $\text{FeC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}-4)_5\text{Cp}$ の固体 15.0 mg を得た (収率 95.0%)。

【0070】

【化20】



(20)

【0071】

得られた生成物の NMR、IR、APCI-MS による分析データを以下に示す。 ^1H NMR (THF-d8): 3.36 (s, 5H, Cp), 8.05 (d, $J = 8.40$ Hz, 10H, ArH), 8.08 (d, $J = 8.40$ Hz, 10H, ArH), 11.63 (s, 5H, COOH). ^{13}C NMR (THF-d8): (59.55 (5C, $\text{C}_{60}(\text{sp}^3)$), 74.57 (5C, Cp), 93.41 (5C, $\text{C}_{60}(\text{C}_{\text{Cp}})$), 130.02 (10C, Ar), 130.24 (10C, Ar), 130.46 (5C, Ar), 131.29 (5C, Ar), 144.19 (10C, C_{60}), 144.83 (10C, C_{60}), 148.26 (5C, C_{60}), 148.36 (5C, C_{60}), 149.16 (10C, C_{60}), 149.43 (5C, C_{60}), 153.25 (5C, C_{60}), 166.44 (5C, CO_2H).

IR (powder, cm^{-1}): 3222 (br, $\text{O}-\text{H}$), 2921 ($\text{C}-\text{H}$), 2850 (m), 1720 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1607 (s), 1275 (s, $\text{C}-\text{O}$), 1208 (s).

APCI-MS (-): m/z 1446 (M^-). APCI-HRMS (-): calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{29}\text{FeO}_{10}$ ($\text{M}^- - \text{H}$) 1445.1110, found 1445.1101.

【0072】

[合成例3] $\text{RuC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}-4)_5\text{Cp}$ の製造

合成例1で得られた $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOEt}-4)_5\text{H}$ (100 mg, 0.0682 mmol) を THF (5 mL) に溶解させ、1.0 M の $t\text{-BuOK}$ THF 溶液 (0.0700 mL, 0.0700 mmol) と $\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ (30.0 mg, 0.0691 mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。その後、展開溶媒をトルエンとしたシリカゲルクロマトグラフィーショートパスを通して副生物の金属塩等を除去した。溶媒を留去し、HPLCにて13.0 mgの $\text{RuC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOEt}-4)_5\text{Cp}$ を得た (単離収率 11.1%)。

【0073】

得られた生成物の NMR、APCI-MS による分析データを以下に示す。

^1H NMR (CDCl_3): 1.45 (t, $J = 7.45$ Hz, 15H, CH_3), 3.64 (s, 5H, Cp), 4.44 (q, $J = 6.90$ Hz, 10H, CH_2), 7.75 (d, $J = 8.00$ Hz, 10H, ArH), 7.93 (d, $J = 8.60$ Hz, 10H, ArH). ^{13}C NMR (CDCl_3): (14.37 (5C, CH_3), 58.04 (5C, $\text{C}_{60}(\text{sp}^3)$), 61.38 (5C, CH_2), 77.86 (5C, Cp), 98.93 (5C, $\text{C}_{60}(\text{C}_{\text{Cp}})$), 128.19 (10C, Ar), 128.55 (5C, Ar), 129.07 (10C, Ar), 130.03 (5C, Ar), 143.44 (10C, C_{60}), 143.91 (10C, C_{60}), 147.46 (5C, C_{60}), 148.06 (5C, C_{60}), 148.25 (10C, C_{60}), 148.65 (5C, C_{60}), 151.80 (5C, C_{60}), 166.05 (5C, CO_2Et).

APCI-MS(-): m/z 1632 (M^-)

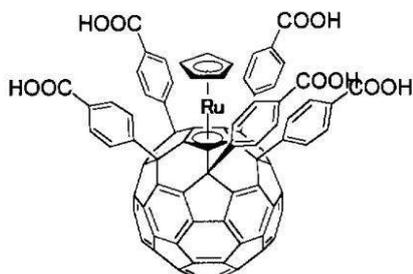
APCI-HRMS(-): calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{50}\text{RuO}_{10}$ ($\text{M}-\text{H}^+$) 1632.2447, found 1632.2420.

得られた $\text{RuC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOEt}-4)_5\text{Cp}$ (22.8 mg, 0.0140 mmol)

o 1) をトルエン (7 mL) に溶解させ、水酸化ナトリウムのメタノール溶液 (0.5 M, 0.28 mL, 0.14 mmol) を加え 60 °C にて 30 分間攪拌した。冷却後、析出した沈殿物をろ過し、ヘキサンで洗浄した。この固体を 1 N 塩酸 (2 mL) で処理し、水洗後乾燥させることにより、下記式 (21) に示される $\text{RuC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}-4)_5\text{Cp}$ の固体 17.0 mg を得た (収率 81.6%)。

【0074】

【化21】



(21)

【0075】

得られた生成物の NMR、APCI-MS による分析データを以下に示す。

^1H NMR (THF-d8): 3.77 (s, 5H, Cp), 7.84 (d, $J = 8.60$ Hz, 10H, ArH), 7.98 (d, $J = 8.00$ Hz, 10H, ArH), 11.56 (s, 5H, COOH). ^{13}C NMR (THF-d8): (59.36 (5C, $\text{C}_{60}(\text{sp}^3)$), 78.85 (5C, Cp), 100.10 (5C, $\text{C}_{60}(\text{C}_{\text{Cp}})$), 128.87 (10C, Ar), 129.57 (10C, Ar), 129.64 (5C, Ar), 130.09 (5C, Ar), 131.71 (10C, C_{60}), 144.25 (10C, C_{60}), 145.10 (5C, C_{60}), 148.41 (5C, C_{60}), 149.16 (10C, C_{60}), 149.48 (5C, C_{60}), 153.27 (5C, C_{60}), 167.01 (5C, CO_2H). APCI-MS(-): m/z 1491 (M-)

APCI-HRMS(-): calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{29}\text{RuO}_{10}$ (M-H+) 1491.0895, found 1491.0889.

【0076】

[合成例4] $\text{FeC}_{60}(\text{BiPhCOOH}-4)_5\text{Cp}$ の製造

$\text{C}_{60}(\text{BiPhCOOEt}-4)_5\text{H}$ (292 mg, 0.200 mmol) にベンゾニトリル (40 mL) を溶解させ、 $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (355 mg, 1.00 mmol) を加え 180 °C で 48 時間加熱攪拌した。冷却後、展開溶媒をトルエンとしたシリカゲルクロマトグラフィーショートパスを通して副生物の金属塩等を除去した。溶媒を除去し、フラッシュカラムクロマトグラフィーにて 176 mg の $\text{FeC}_{60}(\text{BiPhCOOEt}-4)_5\text{Cp}$ を得た (単離収率 55.5%)。

【0077】

得られた生成物の NMR、APCI-MS による分析データを以下に示す。

^1H NMR (CDCl_3): 1.47 (t, $J = 7.00$ Hz, 15H, CH_3), 3.24 (s, 5H, Cp), 4.45 (q, $J = 6.85$ Hz, 10H, CH_2), 7.95 (d, $J = 8.05$ Hz, 10H, ArH), 8.04 (d, $J = 8.00$ Hz, 10H, ArH). ^{13}C NMR (CDCl_3): (14.36 (5C, CH_3), 58.24 (5C, $\text{C}_{60}(\text{sp}^3)$), 61.32 (5C, CH_2), 73.52 (5C, Cp), 92.12 (5C, $\text{C}_{60}(\text{C}_{\text{Cp}})$), 128.82 (10C, Ar), 129.01 (5C, Ar), 129.41 (10C, Ar), 130.13 (5C, Ar), 143.16 (10C, C_{60}), 143.53 (10C, C_{60}), 147.25 (5C, C_{60}), 147.32 (5C, C_{60}), 147.98 (10C, C_{60}), 148.31 (5C, C_{60}), 151.75 (5C, C_{60}), 165.91 (5C, CO_2Et).

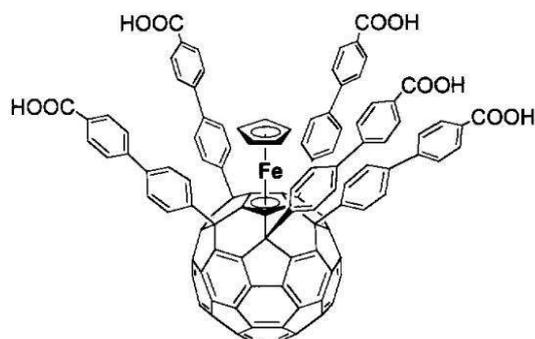
APCI-MS (-): m/z 1966 (M-), 1845 (M-FeCp). APCI-HRMS (-): calcd for $\text{C}_{140}\text{H}_{70}\text{FeO}_{10}$ (M-) 1966.4318, found 1966.4281.

得られた $\text{FeC}_{60}(\text{BiPhCOOEt}-4)_5\text{Cp}$ (15.8 mg, 0.0100 mmol) をトルエン (5 mL) に溶解させた後、水酸化ナトリウムのメタノール溶液 (0.5 M, 0.20 mL, 0.10 mmol) を加え 60 °C にて 30 分間攪拌した。冷却後、析出した沈殿物をろ過し、ヘキサンで洗浄した。この固体を 1 N 塩酸 (2 mL) で処理

し、水洗後乾燥させることにより下記式(22)に示される $\text{FeC}_{60}(\text{BiPhCOOH}-4)_5\text{Cp}$ の固体 15.0 mg を得た(収率 95.0%)。

【0078】

【化22】



(22)

【0079】

得られた生成物の NMR、APCI-MS による分析データを以下に示す。

^1H NMR (THF-d8): 3.36 (s, 5H, Cp), 8.05 (d, $J = 8.40$ Hz, 10H, ArH), 8.08 (d, $J = 8.40$ Hz, 10H, ArH), 11.63 (s, 5H, COOH). ^{13}C NMR (THF-d8): (59.55 (5C, $\text{C}_{60}(\text{sp}^3)$), 74.57 (5C, Cp), 93.41 (5C, $\text{C}_{60}(\text{C}_{\text{Cp}})$), 130.02 (10C, Ar), 130.24 (10C, Ar), 130.46 (5C, Ar), 131.29 (5C, Ar), 144.19 (10C, C_{60}), 144.83 (10C, C_{60}), 148.26 (5C, C_{60}), 148.36 (5C, C_{60}), 149.16 (10C, C_{60}), 149.43 (5C, C_{60}), 153.25 (5C, C_{60}), 166.44 (5C, CO_2H).

APCI-MS (-): m/z 1826 (M-).

【0080】

【合成例5】 $\text{RuC}_{60}(\text{BiPhCOOH}-4)_5\text{Cp}$ の製造

$\text{C}_{60}(\text{BiPhCOOEt}-4)_5\text{H}$ (146 mg, 0.0789 mmol) を THF (7 mL) に溶解させ、1.0 M の $t\text{-BuOK}$ THF 溶液 (0.0813 mL, 0.0813 mmol) と $\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ (34.6 mg, 0.0796 mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。その後、展開溶媒をトルエンとしたシリカゲルクロマトグラフィーショートパスを通して副生物の金属塩等を除去した。溶媒を留去し、HPLCにて51.8 mgの $\text{RuC}_{60}(\text{BiPhCOOEt}-4)_5\text{Cp}$ を得た(単離収率 33%)。

【0081】

得られた生成物の NMR、APCI-MS による分析データを以下に示す。

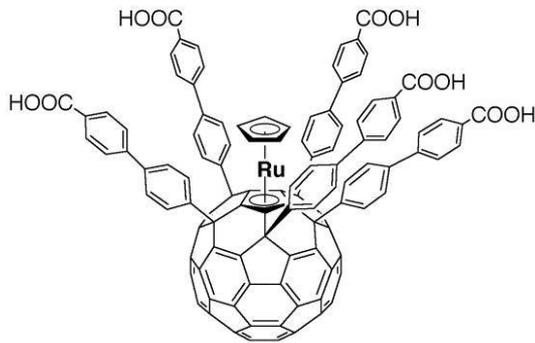
^1H NMR (CDCl_3): 1.33 (t, $J = 6.88$ Hz, 15H, CH_3), 3.69 (s, 5H, Cp), 4.32 (q, $J = 6.88$ Hz, 10H, CH_2), 7.45 (d, $J = 8.24$ Hz, 10H, Ar), 7.60 (d, $J = 8.24$ Hz, 10H, Ar), 7.77 (d, $J = 8.24$ Hz, 10H, Ar), 8.30 (d, $J = 8.24$ Hz, 10H, Ar). ^{13}C NMR (CDCl_3): (14.32 (5C, CH_3), 58.05 (5C, $\text{C}_{60}(\text{sp}^3)$), 61.05 (5C, CH_2), 77.54 (5C, Cp), 99.46 (5C, $\text{C}_{60}(\text{C}_{\text{Cp}})$), 126.39, 126.91, 129.43, 129.59, 130.14, 139.40, 143.40, 143.68, 144.12, 144.26, 147.40, 166.31 (5C, CO_2Et).

APCI-HRMS (-): calcd for $\text{C}_{140}\text{H}_{70}\text{RuO}_{10}(\text{M}^-)$ 2012.40124, found 2012.40985.

得られた $\text{RuC}_{60}(\text{BiPhCOOEt}-4)_5\text{Cp}$ (47.2 mg, 0.024 mmol) をトルエン (10 mL) に溶解させ、水酸化ナトリウムのメタノール溶液 (0.5 M, 0.47 mL, 0.24 mmol) を加え60にて1時間攪拌した。冷却後、析出した沈殿物をろ過し、ヘキサンで洗浄した。この固体を1N塩酸(3 mL)で処理し、水洗後乾燥させることにより、下記式(23)に示される $\text{RuC}_{60}(\text{BiPhCOOH}-4)_5\text{Cp}$ の固体 35.3 mg を得た(収率 81%)。

【0082】

【化 2 3】



(23)

【 0 0 8 3】

得られた生成物の NMR、APCI-MS による分析データを以下に示す。

^1H NMR (THF-d8): 3.95 (s, 5H, Cp), 7.72 (d, $J = 8.24$ Hz, 10H, ArH), 7.81 (d, $J = 8.24$ Hz, 10H, ArH), 7.95 (d, $J = 8.24$ Hz, 10H, ArH). ^{13}C NMR (THF-d8): (59.21 (5C, $\text{C}_{60}(\text{sp}^3)$), 78.52 (5C, Cp), 100.30, 127.23, 127.55, 130.28, 130.63, 130.90, 140.36, 144.15, 144.29, 144.76, 145.21, 148.33, 149.07, 149.34, 153.62, 167.28 (5C, CO_2H)).

APCI-HRMS(-): calcd for $\text{C}_{140}\text{H}_{50}\text{RuO}_{10}$ (M-H+) 1872.2247, found 1872.2492.

【 0 0 8 4】

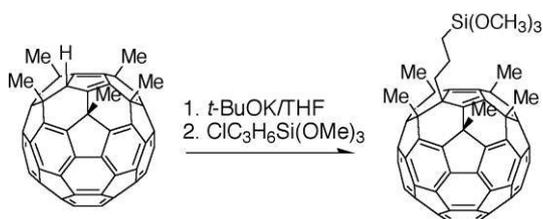
[合成例 6] $\text{C}_{60}(\text{CH}_3)_5\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の製造

下記スキーム 3 (Scheme 3) に示すように、窒素雰囲気下において、106 mg の $\text{C}_{60}(\text{CH}_3)_5\text{H}$ を 5 mL の THF に溶解させ、1 当量の $t\text{-BuOK}$ の THF 溶液を加え、続いて 2 当量の 3-トリメトキシシリルプロピルクロリドを加え、45 °C で 24 時間反応させた。その後、反応混合物を室温に戻し、0.2 mL の塩化アンモニウム水溶液を加えることで反応をクエンチした。300 mL のメタノールを加え、再沈して得られた固体をろ過した後、メタノールで洗浄して、128 mg の $\text{C}_{60}(\text{CH}_3)_5\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を得た (単離収率 88%)。

【 0 0 8 5】

【化 2 4】

Scheme 3



【 0 0 8 6】

得られた生成物の NMR、APCI-MS による分析データを以下に示す。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): d 0.90 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, SiCH_2), 2.00 (m, 2H, SiCH_2CH_2), 2.21 (s, 6H, C_{60}CH_3), 2.33 (s, 6H, C_{60}CH_3), 2.40 (s, 3H, C_{60}CH_3), 2.60 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, C_{60}CH_2), 3.71 (s, 9H, OCH_3). APCI-HRMS (-): calcd for $\text{C}_{71}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}$ (M⁻-H) 958.1964, found 958.2002.

【 0 0 8 7】

[実施例 1] 合成例 2 で得られたフラレン誘導体を用いた光電変換素子

合成例 2 で得られたフラレン誘導体 $\text{FeC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}-4)_5\text{Cp}$ の 0.1 mM THF 溶液に、透明ガラススライド表面に ITO を 10 Ω/sq になるように ITO 蒸着した ITO 電極を 23 °C で 72 時間浸漬させ、ITO 上に自己組織化された単分子膜を作製し、これによって、光電変換素子が得られた。

【0088】

サイクリックボルタンメトリー法を用いて、この光電変換素子のフェロセン部分のアノード電流を測定し、その電流量を積分した結果、ファラデー電流量 (S) は $9.7 \mu\text{C cm}^{-2}$ であった。以下の式に従い、ITO 単位面積当たりの吸着量、すなわち、電極上に固定された分子の数 () を測定したところ 0.1 nmol cm^{-2} であった。

【0089】

$$= S / F$$

(F はファラデー定数: 96500 C mol^{-1})

$$= 9.7 \mu\text{C cm}^{-2} / 96500 \text{ C mol}^{-1} = 0.1 \text{ nmol cm}^{-2}$$

【0090】

[実施例 2] 合成例 3 で得られたフラレン誘導体を用いた光電変換素子

フラレン誘導体として合成例 3 で得られた誘導体 $\text{RuC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}-4)_5\text{Cp}$ を用いた他は、実施例 1 と同様にして、ITO に自己組織化単分子膜を作製し、光電変換素子を製造した。さらに、実施例 1 と同様に電極上に固定された分子の数 () を測定したところ 0.1 nmol cm^{-2} であった。

【0091】

[実施例 3] 合成例 4 で得られたフラレン誘導体を用いた光電変換素子

フラレン誘導体として合成例 4 で得られた誘導体 $\text{FeC}_{60}(\text{BiPhCOOH}-4)_5\text{Cp}$ を用いた他は、実施例 1 と同様にして、ITO に自己組織化単分子膜を作製し、光電変換素子を製造した。さらに、実施例 1 と同様に電極上に固定された分子の数 () を測定したところ $0.08 \text{ nmol cm}^{-2}$ であった。

【0092】

[実施例 4] 合成例 5 で得られたフラレン誘導体を用いた光電変換素子

フラレン誘導体として合成例 5 で得られた誘導体 $\text{RuC}_{60}(\text{BiPhCOOH}-4)_5\text{Cp}$ を用いた他は、実施例 1 と同様にして、ITO に自己組織化単分子膜を作製し、光電変換素子を製造した。さらに、実施例 1 と同様に電極上に固定された分子の数 () を測定したところ $0.08 \text{ nmol cm}^{-2}$ であった。

【0093】

[比較例 1] 合成例 6 で得られたフラレン誘導体を用いた光電変換素子

フラレン誘導体として合成例 6 で得られた誘導体 $\text{C}_{60}(\text{CH}_3)_5\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を用いた他は、実施例 1 と同様にして、ITO に自己組織化単分子膜を作製し、光電変換素子を製造した。さらに、実施例 1 と同様に電極上に固定された分子の数 () を測定したところ $0.24 \text{ nmol cm}^{-2}$ であった。

【0094】

[実施例 5] 実施例 1 の光電変換素子を用いた太陽電池

作用極として実施例 1 で得られた $\text{FeC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}-4)_5\text{Cp}$ が自己組織化された単分子膜が積層された光電変換素子を、対極として白金線を、これらの 2 つの極を 0.1 モル硫酸ナトリウムを含む水溶液に電子受容体として酸素 (O_2) とメチルピオロゲン (MV^{2+}) とを溶存させた電解質溶液中で対向させて配置し、本発明の太陽電池を製造した。この際、当該電解質溶液が 2 つの極の間に存し電荷移動層として機能している。

そして、参照電極として Ag / AgCl 電極を用いて、25 の条件下で、前記太陽電池について光電流測定実験を行った。

【0095】

作用極の電位を 0 V に設定して、波長 400 nm 、強度 $407 \mu\text{W}$ の Xe ランプからの単色光を太陽電池に照射すると、カソード電流が観測された。この際の吸光度 (A) は、 2.34×10^{-4} で、光電流 (i) は $11.3 \times 10^{-9} \text{ A}$ であった。

【0096】

以下の式にしたがって、ITO 上の化合物によって吸収された光子の数に対する流れた電子数の割合を表す量子収率 () を求めたところ、 16% であった。

量子収率 () = $(i / e) / [I (1 - 10^{-A})] \times 100$ (%)

ここで、 $I = (W / hc)$ であり、単位時間、単位面積あたりの光子数 ($8.2 \times 10^{14} \text{ W J}$) を、 i は光電流 (A) を、 A は nm における吸光度を表す。なお、 e は電気素量 (C) = $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、 W は実験に用いた nm における光照射パワー (W) = $407 \times 10^{-6} \text{ W}$ 、 λ は実験に用いた光照射波長 (m) = 400 nm 、 h はプランク定数 ($J s$) = $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、 c は光速 ($m s^{-1}$) = $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ を表す。

【0097】

作用極の電位を -0.12 V に設定してバイアス電圧をかけたときの光電流 (i) は $24.0 \times 10^{-9} \text{ A}$ であった。このときの量子収率 () は 24% であった。

また、波長が $400 \text{ nm} \sim 600 \text{ nm}$ の光を照射したときの光電流スペクトルと、 $\text{FeC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}-4)_5\text{Cp}$ の THF 溶液中での吸収スペクトルとがほぼ同じ形状を示した。これによって、 $\text{FeC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}-4)_5\text{Cp}$ が光電流変換の活性中心であることが確認された。

【0098】

[実施例6] 実施例2の光電変換素子を用いた太陽電池

作用極として実施例2で得られた $\text{RuC}_{60}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}-4)_5\text{Cp}$ が自己組織化された単分子膜が積層された光電変換素子を、対極として白金線を、これらの2つの電極を 0.1 モル硫酸ナトリウムを含む水溶液に電子供与体としてアスコルビン酸 (ASA) を溶存させた電解質溶液中で対向させて配置し、本発明の太陽電池を製造した。この際、当該電解質溶液が2つの極の間に存し電荷移動層として機能している。

【0099】

そして、参照電極として Ag / AgCl 電極を用いて、25 の条件下で、前記太陽電池について光電流測定実験を行った。

また、作用極の電位を 0 V に設定して、波長 400 nm 、強度 $407 \mu\text{W}$ の Xe ランプからの単色光を当該太陽電池に照射すると、アノード電流が観測された。この際の吸光度 (A) は、 2.90×10^{-4} で、光電流 (i) は $44.0 \times 10^{-9} \text{ A}$ であった。また、ITO 上の化合物によって吸収された光子の数に対する流れた電子数の割合を表す量子収率 () を上記式にしたがって求めたところその値は、50% であった。

作用極の電位を 0.1 V に設定してバイアス電圧をかけたときの光電流 (i) は $88.0 \times 10^{-9} \text{ A}$ であった。このときの量子収率 () は 100% であった。

【0100】

[実施例7] 実施例3の光電変換素子を用いた太陽電池

実施例3の光電変換素子を用いた他は、実施例5と同様に本発明の太陽電池を製造した。

また、実施例5と同様に、作用極の電位を 0 V に設定して、波長 400 nm 、強度 $407 \mu\text{W}$ の Xe ランプからの単色光を当該太陽電池に照射すると、カソード電流が観測された。この際の吸光度 (A) は、 1.9×10^{-4} で、光電流 (i) は $12.0 \times 10^{-9} \text{ A}$ であった。また、ITO 上の化合物によって吸収された光子の数に対する流れた電子数の割合を表す量子収率 () を上記式にしたがって求めたところその値は、21% であった。

作用極の電位を -0.12 V に設定してバイアス電圧をかけたときの光電流 (i) は $21.2 \times 10^{-9} \text{ A}$ であった。このときの量子収率 () は 37% であった。

【0101】

[実施例8] 実施例4の光電変換素子を用いた太陽電池

実施例4の光電変換素子を用いた他は、実施例6と同様に本発明の太陽電池を製造した。

また、実施例6と同様に、作用極の電位を 0 V に設定して、波長 400 nm 、強度 $407 \mu\text{W}$ の Xe ランプからの単色光を当該太陽電池に照射すると、アノード電流が観測された。この際の吸光度 (A) は、 1.87×10^{-4} で、光電流 (i) は $28.0 \times 10^{-9} \text{ A}$ であった。また、ITO 上の化合物によって吸収された光子の数に対する流れた電子数の

割合を表す量子収率 () を上記式にしたがって求めたところその値は、50%であった。

作用極の電位を0.1Vに設定してバイアス電圧をかけたときの光電流 (i) は 47.0×10^{-9} Aであった。このときの量子収率 () は83%であった。

【0102】

[実施例9] 実施例4の光電変換素子を用いた太陽電池

実施例4の光電変換素子を用いた他は、実施例5と同様に本発明の太陽電池を製造した。

また、実施例5と同様に、作用極の電位を0Vに設定して、波長400nm、強度407 μ WのXeランプからの単色光を当該太陽電池に照射すると、カソード電流が観測された。この際の吸光度 (A) は、 1.87×10^{-4} で、光電流 (i) は 19.0×10^{-9} Aであった。また、ITO上の化合物によって吸収された光子の数に対する流れた電子数の割合を表す量子収率 () を上記式にしたがって求めたところその値は、34%であった。

作用極の電位を-0.15Vに設定してバイアス電圧をかけたときの光電流 (i) は 2.3×10^{-9} Aであった。このときの量子収率 () は57%であった。

【0103】

[比較例2] 比較例1の光電変換素子を用いた太陽電池

比較例1の光電変換素子を用いた他は、実施例6と同様に太陽電池を製造した。

また、実施例6と同様に、作用極の電位を0Vに設定して、波長400nm、強度407 μ WのXeランプからの単色光を当該太陽電池に照射すると、アノード電流が観測された。この際の吸光度 (A) は、 5.18×10^{-4} で、光電流 (i) は 4.4×10^{-9} Aであった。また、ITO上の化合物によって吸収された光子の数に対する流れた電子数の割合を表す量子収率 () を上記式にしたがって求めたところその値は、2.8%であった。

作用極の電位を0.07Vに設定してバイアス電圧をかけたときの光電流 (i) は 12.8×10^{-9} Aであった。このときの量子収率 () は8.2%であった。

【0104】

また、波長が400nm~600nmの光を照射したときの光電流スペクトルと、 $C_{60}(CH_3)_5C_3H_6Si(OCH_3)_3$ のTHF溶液中での吸収スペクトルとがほぼ同じ形状を示した。これによって、 $C_{60}(CH_3)_5C_3H_6Si(OCH_3)_3$ が光電流変換の活性中心であることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0105】

本発明で得られた光電変換素子材料および光電変換素子は、たとえば、有機太陽電池等に利用することができる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/059811
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L31/04(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n, C07F15/02(2006.01)n, C07F17/02(2006.01)n 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) H01L31/04, H01L51/42, C07F15/00, C07F15/02, C07F17/02 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 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Yutaka Matsuo, et.al, Remote Chirality Transfer within a Coordination Sphere by the Use of a Ligand Possessing a Concave Cavity, Organometallics, 25, 2006.04.20, Page.2826-2832	1-16
A	Yutaka Matsuo, et.al, Synthesis and Derivatization of Iridium(I) and Iridium(III) Pentamethyl[60]fullerene Complexes, Organometallics, 24, 2005; page.89-95	1-16
A	Motoki Toganoh, et.al, Synthesis of Ferrocene/Hydrofullerene Hybrid and Functionalized Bucky Ferrocenes, J. AM. CHEM. SOC., 125, 2003; page.13974-13975	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 08 August, 2007 (08.08.07)		Date of mailing of the international search report 28 August, 2007 (28.08.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059811

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-238692 A (Eiichi NAKAMURA), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims 1 to 10; Full descriptions (Family: none)	1-16
A	JP 2003-31832 A (Japan Science and Technology Corp.), 31 January, 2003 (31.01.03), Claims 1 to 4; Full descriptions (Family: none)	1-16
A	JP 2002-94146 A (Japan Science and Technology Corp.), 29 March, 2002 (29.03.02), Claims 1 to 4; Full descriptions (Family: none)	1-16
A	JP 2005-236278 A (Kyoto University), 02 September, 2005 (02.09.05), Claims 1 to 9; Full descriptions (Family: none)	1-16

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 5 9 8 1 1									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n, C07F15/02(2006.01)n, C07F17/02(2006.01)n											
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. H01L31/04, H01L51/42, C07F15/00, C07F15/02, C07F17/02											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007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)											
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 請求の範囲の番号									
A	Yutaka Matsuo, et. al, Remote Chirality Transfer within a Coordination Sphere by the Use of a Ligand Possessing a Concave Cavity, Organometallics, 25, 2006.04.20, page.2826-2832	1-16									
A	Yutaka Matsuo, et. al, Synthesis and Derivatization of Iridium(I) and Iridium(III) Pentamethyl[60]fullerene Complexes, Organometallics, 24, 2005, page.89-95	1-16									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 08.08.2007		国際調査報告の発送日 28.08.2007									
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) 植前 充司	4X 9445								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3477								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2007/059811

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 請求の範囲の番号
A	Motoki Togano, et. al, Synthesis of Ferrocene/Hydrofullerene Hybrid and Functionalized Bucky Ferrocenes, J. AM. CHEM. SOC., 125, 2003, page. 13974-13975	1-16
A	JP 2003-238692 A (中村栄一) 2003.08.27, 請求項 1-10, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2003-31832 A (科学技術振興事業団) 2003.01.31, 請求項 1-4, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2002-94146 A (科学技術振興事業団) 2002.03.29, 請求項 1-4, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2005-236278 A (国立大学法人京都大学) 2005.09.02, 請求項 1-9, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-16

フロントページの続き

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

(72)発明者 金井塚 勝彦

福岡県福岡市箱崎ふ頭3 - 2 - 17 - 1004

Fターム(参考) 5F051 AA14 FA01 FA04 GA02 GA03

5H032 AA06 AS16 EE01 EE04 EE20

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。