

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/216679

発行日 令和2年3月26日 (2020.3.26)

(43) 国際公開日 平成30年11月29日 (2018.11.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 487/22 (2006.01)</b>	C07D 487/22	CSP 4C050
<b>C07F 7/18 (2006.01)</b>	C07F 7/18	W 4H049
<b>H01L 31/0352 (2006.01)</b>	H01L 31/04	342Z 5F151

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

出願番号 特願2019-520257 (P2019-520257)	(71) 出願人 504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/019616	
(22) 国際出願日 平成30年5月22日 (2018.5.22)	
(31) 優先権主張番号 特願2017-101193 (P2017-101193)	(74) 代理人 110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(32) 優先日 平成29年5月22日 (2017.5.22)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	(72) 発明者 坂本 雅典 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内
	(72) 発明者 寺西 利治 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内
	Fターム(参考) 4C050 PA05 4H049 VN01 VP04 VQ37 VR21 VR43 VU25 VW01 VW02 5F151 AA07 FA06 FA13 FA15 GA03 最終頁に続く

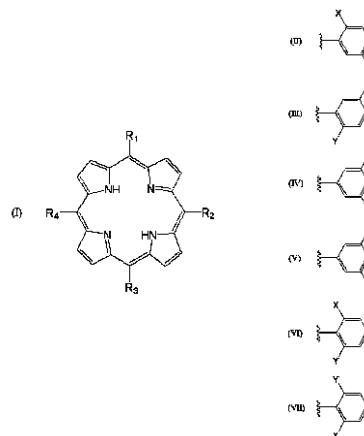
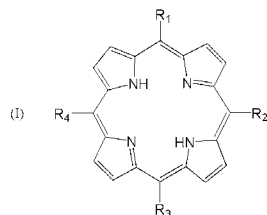
(54) 【発明の名称】 テトラフェニルポルフィリン誘導体

(57) 【要約】

異種のナノ粒子により構成される界面同士や異なるバルク界面同士、或いは、ナノ粒子により構成される界面とバルク界面とを安定的に接合可能な配位子を提供すること。

下記一般式(1)で表わされるテトラフェニルポルフィリン誘導体。

[化1]



[上記一般式(1)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はそれぞれ独立に、下記一般式(II)~(VII)より成る群から選択される1種の置換基である。X及びYは互いに異なる任意の置換基である。]

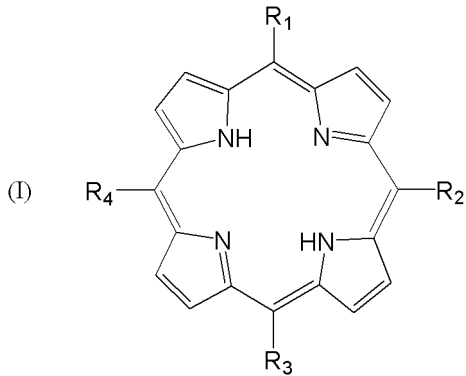
[化2]

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 (I) で表わされるテトラフェニルポルフィリン誘導体。

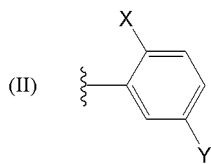
## 【化 1】



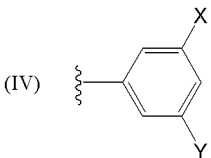
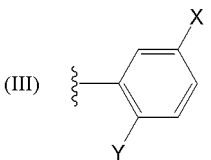
10

〔上記一般式 (I) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  はそれぞれ独立に、下記一般式 (II) ~ (VII) より成る群から選択される 1 種の置換基である。X 及び Y は互いに異なる任意の置換基である。〕

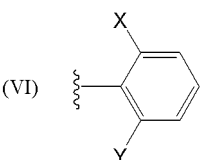
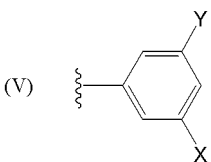
## 【化 2】



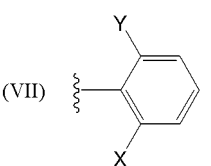
20



30



40



## 【請求項 2】

上記一般式 (II) ~ (VII) において、

X 及び Y は互いに異なる表面に対して配位能を有する置換基であり、

X が配位能を有する第 1 の表面と、

50

Y が配位能を有する第 2 の表面とは、互いに異なり、  
前記第 1 の表面及び前記第 2 の表面はそれぞれ、

金属ナノ粒子、半導体ナノ粒子、有機物ナノ粒子からなる群より選択される 1 種以上を含んで構成される表面又は金属、半導体、有機物からなる群より選択される 1 種以上を含んで構成されるバルク界面である、請求項 1 に記載のテトラフェニルポルフィリン誘導体。

【請求項 3】

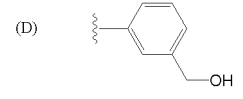
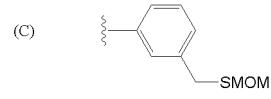
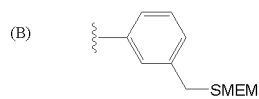
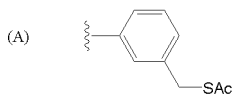
上記一般式 (I) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は全て同一であり、上記一般式 (II) ~ (VII) の何れか一つである、請求項 1 又は 2 に記載のテトラフェニルポルフィリン誘導体。

10

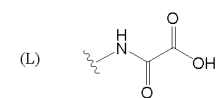
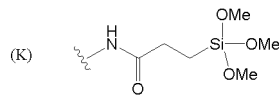
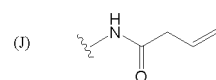
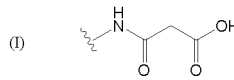
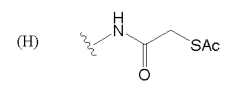
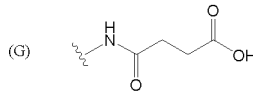
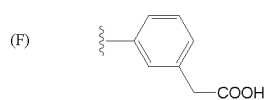
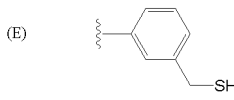
【請求項 4】

上記一般式 (II) ~ (VII) において、X 及び Y はそれぞれ独立に、チオール基、アミノ基、カルボキシ基、カテコール基、ビニル基、アセチレン基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ニトロ基、及び下記式 (A) ~ (V) からなる群より選ばれる 1 種である、請求項 2 又は 3 に記載のテトラフェニルポルフィリン誘導体。

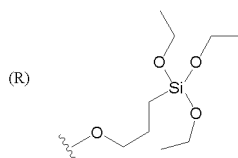
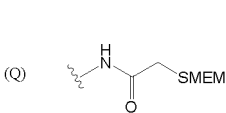
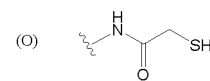
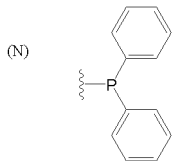
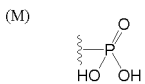
【化 3】



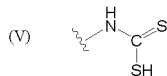
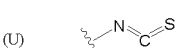
20



30



40



【請求項 5】

上記一般式 (II) ~ (VII) において、X 及び Y はそれぞれ、上記式 (E) 及び (F)、上記式 (F) 及び (K)、上記式 (F) 及びアミノ基、アミノ基及びカテコール基、上記式 (E) 及びアミノ基、上記式 (P) 及びニトロ基、上記式 (P) 及びアミノ基、上記式 (Q) 及び (R)、上記式 (S) 及びアミノ基、上記式 (S) 及び (U)、並びに上記式 (S) 及び (V) の何れかである、請求項 2 又は 3 に記載のテトラフェニルポルフィリン誘導体。

50

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のテトラフェニルポルフィリン誘導体並びに、金属、半導体、及び有機物からなる群より選択される 1 種以上のナノ粒子を含有する複合体。

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載の複合体を有する、光電変換素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、テトラフェニルポルフィリン誘導体に関する。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

近年、ナノ粒子の性質を利用し、LED や光電変換素子、微細エネルギー変換システム等に応用する研究が活発に行われている。

## 【0003】

ナノ粒子を保護する有機配位子は、ナノ粒子の機能、構造等を制御可能な、重要な要素である。配位子により異種のナノ界面を選択的に接合することのできる技術が開発されれば、機能集積により単粒子エレクトロニクスやエネルギー変換など様々な用途への応用が可能であると考えられる。

## 【0004】

具体的には、かかる有機配位子の溶液を塗布等することにより異種のナノ粒子の界面の間に介在させ、ナノ粒子の界面の状態に左右されることなく、両界面を安定的に接合することが可能になると思われる。

20

## 【0005】

しかしながら、異種のナノ粒子界面を安定的に接合することは決して容易なことではなかった。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

上記のような事情に鑑み、本発明の目的とするところは、異種のナノ粒子を含んで構成される表面同士や異なるバルク同士、或いは、ナノ粒子を含んで構成される表面とバルクとを安定的に接合可能な配位子を提供することにある。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、所定の化学構造を有するテトラフェニルポルフィリン誘導体溶液が、異なるナノ粒子を含有する表面同士や異なるバルク界面同士、或いは、ナノ粒子を含んで構成される表面とバルク界面とを、安定的に接合することが可能であることを見出した。本発明者らは、かかる知見に基づきさらに研究を重ね、本発明を完成するに至った。

## 【0008】

即ち、本発明は、以下のテトラフェニルポルフィリン誘導体を提供する。

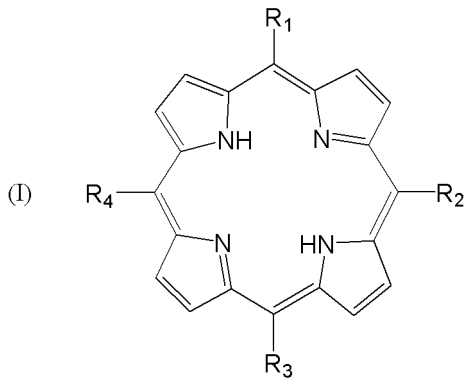
40

項 1 .

下記一般式 (1) で表わされるテトラフェニルポルフィリン誘導体。

## 【0009】

## 【化 1】



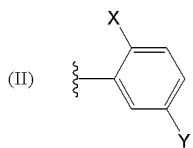
10

## 【 0 0 1 0 】

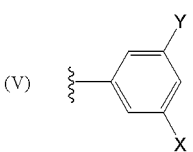
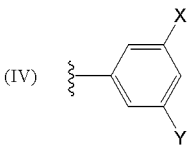
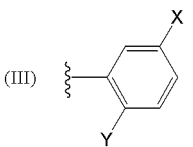
〔上記一般式 (I) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  はそれぞれ独立に、下記一般式 (II) ~ (VII) より成る群から選択される 1 種の置換基である。X 及び Y は互いに異なる任意の置換基である。〕

## 【 0 0 1 1 】

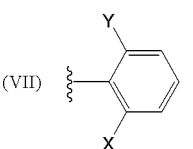
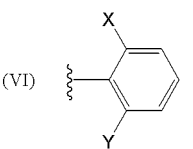
## 【化 2】



20



30



40

## 【 0 0 1 2 】

## 項 2 .

上記一般式 (II) ~ (VII) において、

X 及び Y は表面に対して配位能を有する置換基であり、

X が配位能を有する第 1 の表面と、

Y が配位能を有する第 2 の表面とは、互いに異なり、

前記第 1 の界面及び前記第 2 の界面はそれぞれ、

金属ナノ粒子、半導体ナノ粒子、有機物ナノ粒子からなる群より選択される 1 種以上を

50

含んで構成される表面又は金属、半導体、有機物からなる群より選択される 1 種以上を含んで構成されるバルク界面である、項 1 に記載のテトラフェニルポルフィリン誘導体。

項 3 .

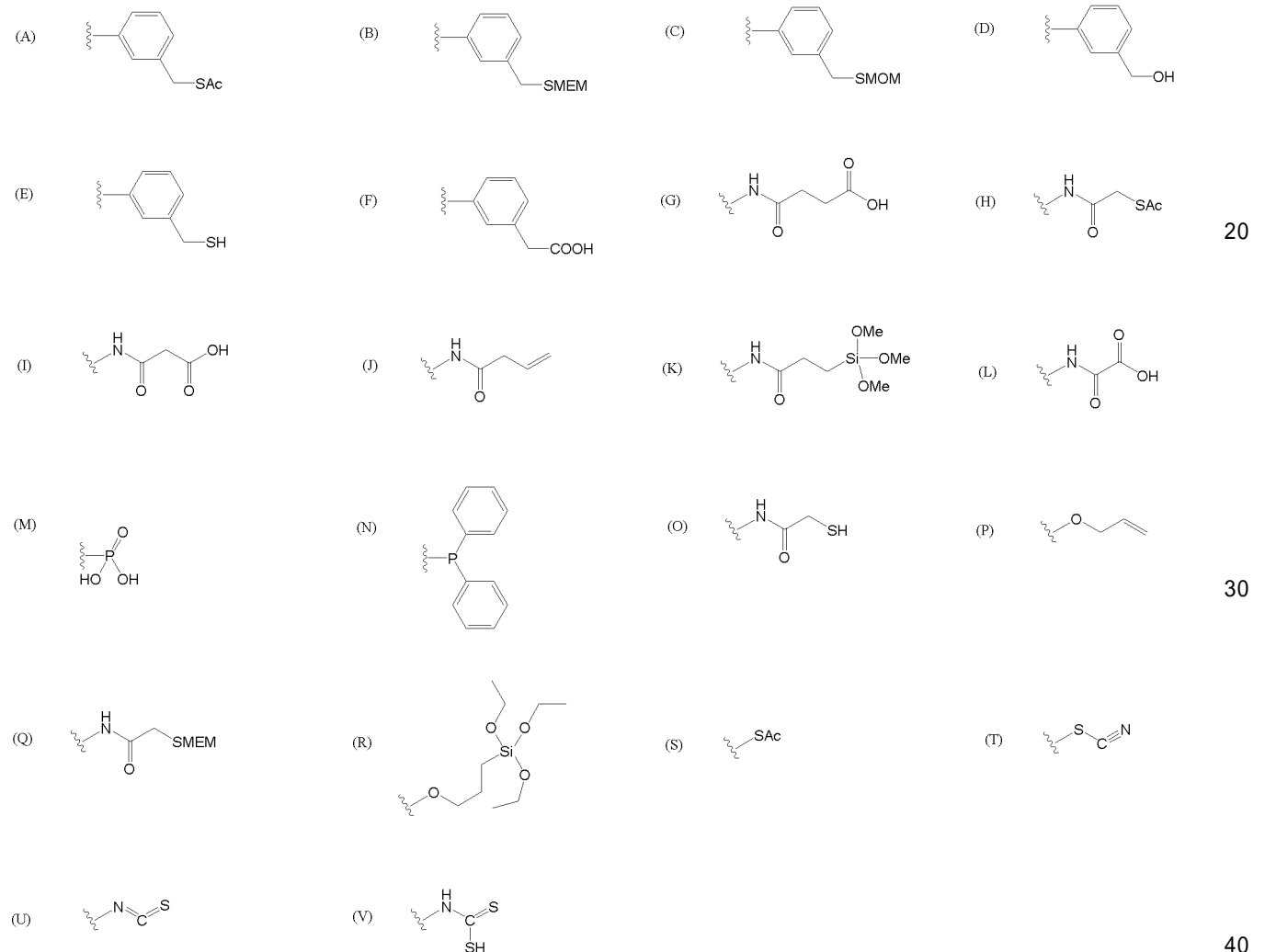
上記一般式 (I) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は全て同一であり、上記一般式 (II) ~ (VII) の何れか一つである、項 1 又は 2 に記載のテトラフェニルポルフィリン誘導体。

項 4 .

上記一般式 (II) ~ (VII) において、X 及び Y はそれぞれ独立に、チオール基、アミノ基、カルボキシ基、カテコール基、ビニル基、アセチレン基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ニトロ基、及び下記式 (A) ~ (V) からなる群より選ばれる 1 種である、項 2 又は 3 に記載のテトラフェニルポルフィリン誘導体。

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】



【 0 0 1 4 】

項 5 .

上記一般式 (II) ~ (VII) において、X 及び Y はそれぞれ、上記式 (E) 及び (F)、上記式 (F) 及び (K)、上記式 (F) 及びアミノ基、アミノ基及びカテコール基、上記式 (E) 及びアミノ基、上記式 (P) 及びニトロ基、上記式 (P) 及びアミノ基、上記式 (Q) 及び (R)、上記式 (S) 及びアミノ基、上記式 (S) 及び (U)、並びに上記式 (S) 及び (V) の何れかである、項 2 又は 3 に記載のテトラフェニルポルフィリン誘導体。

項 6 .

項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のテトラフェニルポルフィリン誘導体並びに、金属、半導

10

20

30

40

50

体、及び有機物からなる群より選択される 1 種以上のナノ粒子を含有する複合体。  
 項 7 .

項 6 に記載の複合体を有する、光電変換素子。

【発明の効果】

【0015】

本発明に係るテトラポルフィリン誘導体によれば、異種のナノ粒子により構成される界面同士を安定的に接合することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】光電変換評価試験の試験方法の説明図。

10

【図 2】光電変換評価試験結果。

【図 3】吸収スペクトルの測定結果

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0018】

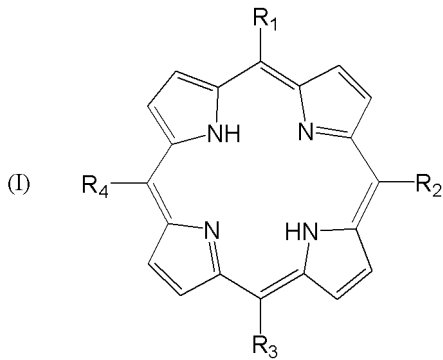
#### 1. 一般式 (I) の化合物

本発明の化合物は、下記一般式 (I) :

【0019】

【化 4】

20



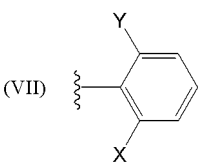
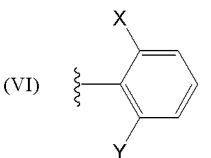
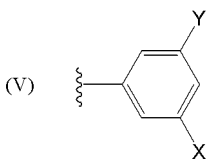
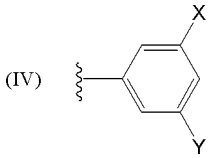
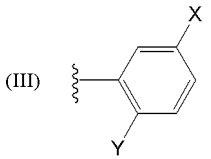
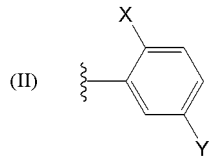
30

【0020】

〔上記一般式 (I) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  はそれぞれ独立に、下記一般式 (II) ~ (VII) より成る群から選択される 1 種の置換基である。X 及び Y は互いに異なる任意の置換基である。〕

【0021】

## 【化 5】



10

20

## 【 0 0 2 2 】

30

上記した一般式(1)で表わされる化合物は、異種のナノ粒子により構成される界面同士を安定的に接合することに寄与するものであり、本発明者らが新たに見出したものである。

## 【 0 0 2 3 】

ここで、上記一般式(II)～(VII)において、X及びYは、ナノ粒子を含んで構成される表面やバルク界面に対して配位能を有する置換基であり、Xに位置する置換基と、Yに位置する置換基とは互いに異なることが好ましい。かかる構成を有することにより、X及びYのそれぞれが配位能を有する表面同士を、好適に接合することができる。

## 【 0 0 2 4 】

また、本明細書におけるナノ粒子は、それぞれ、金属ナノ粒子、半導体ナノ粒子、有機物ナノ粒子、からなる群より選択される1種以上であることが好ましい。

40

## 【 0 0 2 5 】

X及びYは、上記した各種のナノ粒子に対して配位能を有する置換基であることが好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

かかる性質を有する置換基としては、チオール基、アミノ基、カルボキシ基、カテコール基、ビニル基、アセチレン基、トリメトキシシリル基トリエトキシシリル基、及びニトロ基を挙げることができる。

## 【 0 0 2 7 】

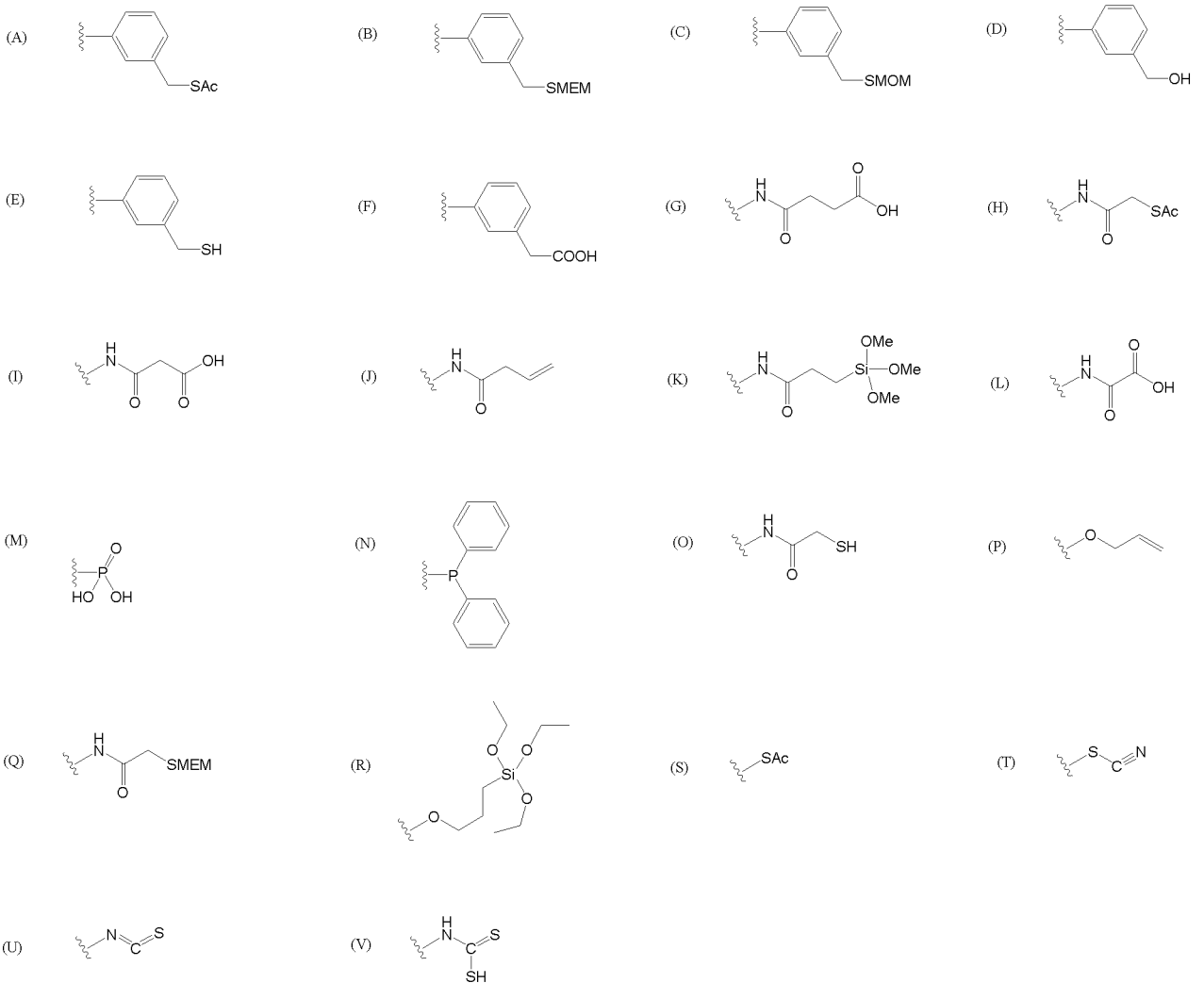
また、それ以外の置換基として、下記構造式に示される置換基を挙げることができる。

50



## 【 0 0 2 8 】

## 【 化 6 】



10

20

30

## 【 0 0 2 9 】

例えば金属ナノ粒子に対して配位能を有する置換基として、チオール基、アミノ基、カルボキシル基、チオアセチル基、ジチオカルバメート基、イソチオシアネート基、チオカルボニル基、並びに、上記式 (A) ~ (C)、(E) ~ (I)、(L) ~ (O)、(Q)、及び (S) ~ (V) で表わされる置換基を挙げることができる。また、金属ナノ粒子としては、より具体的には、金ナノ粒子など、公知の金属ナノ粒子を広く挙げることができる。

## 【 0 0 3 0 】

半導体ナノ粒子としては、酸化物半導体ナノ粒子や硫化物半導体ナノ粒子、セレン化物半導体、テルル化物半導体、リン化物半導体及びこれらの固溶体を好適に挙げることができる。ここで、酸化物半導体ナノ粒子に対して配位能を有する置換基として、アミノ基、カテコール基、並びに、上記式 (D)、(F)、(G)、(I)、(K) ~ (O)、及び (Q) ~ (V) で表わされる置換基等を挙げることができる。かかる酸化物半導体ナノ粒子としても、酸化チタンナノ粒子など、公知の酸化物半導体ナノ粒子を広く挙げることができる。

40

## 【 0 0 3 1 】

硫化物半導体ナノ粒子に対して配位能を有する置換基として、アミノ基、カルボキシル基、ジチオカルバメート基、イソチオシアネート基、チオカルボニル基、並びに、上記式 (A) ~ (C)、(E) ~ (I)、(K) ~ (O)、(Q)、及び (S) ~ (V) で表わされる置換基等を挙げることができる。かかる硫化物半導体ナノ粒子としても、公知の硫

50

化物半導体ナノ粒子を広く挙げるができる。

【0032】

また、セレン化物半導体、テルル化物半導体、リン化物半導体、及びこれらの固溶体としても、公知のものを広く挙げる事が可能である。

【0033】

有機物ナノ粒子に対して配位能を有する置換基として、上記式(J)で表わされる置換基等を挙げる事ができる。

【0034】

また合成が容易であるという観点から、上記一般式(I)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ の全てが同一に、一般式(II)~(VII)の何れかで表わされる置換基であることが好ましい。

10

【0035】

X及びYで表わされる置換基の組み合わせとして、好適には、上記式(E)及び(F)、上記式(F)及び(K)、上記式(F)及びアミノ基、アミノ基及びカテコール基、上記式(E)及びアミノ基、上記式(P)及びニトロ基、上記式(P)及びアミノ基、上記式(Q)及び(R)、上記式(S)及びアミノ基、上記式(S)及び(U)、並びに上記(S)及び(V)等を挙げる事ができる。

【0036】

一般式(I)で表わされる化合物は、異なるナノ粒子を含んで構成される表面や、バルク界面に対する配位能を有しており、互いに異なるナノ粒子により構成される界面同士や異なるバルク界面同士、或いは、ナノ粒子により構成される界面とバルク界面とを安定的に接合するために、好適に使用し得る。

20

【0037】

本明細書において、ナノ粒子を含んで構成される表面は、上述したナノ粒子を含んで構成される界面を意味する。また、本明細書においてバルク界面は、金属、半導体、有機物からなる群より選択される1種以上を含んで構成される面といった界面を意味する。

【0038】

上記一般式(I)で表わされる化合物は、いわゆる、ヤヌス型ポルフィリンとして、複合体を形成し、前記異なる2種のナノ粒子を含んでそれぞれ構成される表面同士や異なるバルク界面同士、或いはナノ粒子を含んで構成される表面とバルク界面とを安定的に接合するために、好適に使用し得る。

30

【0039】

本発明のテトラフェニルポルフィリン誘導体は、ガラス板等の基板表面に設けた $TiO_2$ などのキャリア輸送層と、金属ナノ粒子による光吸収層とを、安定に接合するために使用することができる。本発明のテトラフェニルポルフィリン誘導体を、ジクロロメタン、THF、DMF等の溶媒に1マイクロM~1mMの濃度で溶解して電極層に塗布や滴下等して乾燥させた後、さらに光電変換層を形成する金属ナノ粒子の層を適宜の手法で設けることにより、電極層と光電変換層との接合の安定性に優れた光電変換素子を得ることができる。

【0040】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこうした例に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々なる形態で実施し得ることは勿論である。

40

【実施例】

【0041】

以下、実施例に基づき、本発明の実施形態をより具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0042】

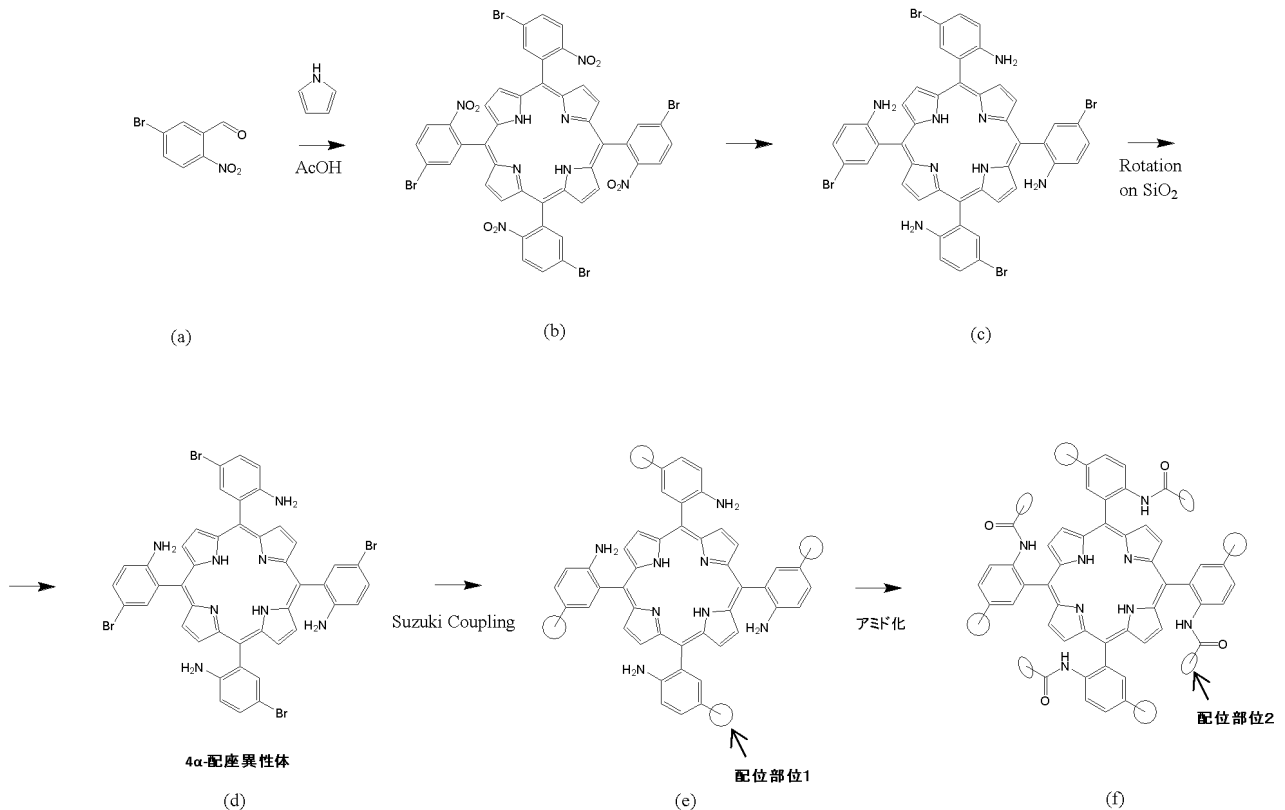
下記合成ルート概略に従い、テトラフェニルポルフィリン誘導体を合成した。尚、本実施例においては、テトラフェニルポルフィリン誘導体のフェニル基に、アミノ基又はアミ

50

ド基が付加するものを例示するが、その他の上述した置換基を付加してもよい。また、下記合成ルートにおける化合物 (d) ~ (f) は、異種のナノ粒子により構成される界面同士を安定的に接合するヤヌス型ポルフィリン又はその前駆体となるものであり、本発明の発明者らが新たに見出したものである。化合物 (e) については、その構造式中に含まれるアミノ基自体もナノ粒子に対する配位能を有しているため、ヤヌス型ポルフィリンの最終目的物としても機能し得る。

【 0 0 4 3 】

【 化 7 】



10

20

30

【 0 0 4 4 】

#### 化合物 ( b ) の合成

5 - プロモ 2 - ニトロベンズアルデヒド ( 上記化合物 ( a ) ) 19.67 g を酢酸に溶解させ、溶液をリフラックスさせた。沸騰溶液中にピロール6mLをゆっくりと滴下し、その後30分間沸騰させた。沸騰開始から30分経過した時点で、副生成物の生成を避けるためにクロロホルム33mLを溶液に加え、そのまま溶液を室温に戻した後、氷水を使って0まで冷却した。一晩放置後、析出してきた固体を回収し、シリカゲルクロマトグラフィー ( 展開溶媒 : クロロホルム ) を用いて精製し、化合物 ( b ) を、3.6g得た。

( 収率 15 %、MS (MALDI): m/z: 1109 [M]<sup>+</sup> )

【 0 0 4 5 】

#### 化合物 ( c ) の合成

化合物 ( b ) 1gを、ジクロロメタン溶液100mLに溶かし、さらにSnCl<sub>2</sub>を10g加え、そのまま2時間リフラックスした。得られた溶液に28質量%のアンモニア水溶液20mLを加え、攪拌後、水相を捨て、ジクロロメタン相をエバポレーターで飛ばし、化合物 ( c ) を0.4g得た。

【 0 0 4 6 】

#### 化合物 ( d ) の合成

化合物 ( c ) 1gを10mLのアセトンに溶かし、500mLの三口フラスコに入れた100gのシリカゲルに加えた。さらに200mLのトルエンを加え、窒素を流しながら3日間リフラックスした。反応後、化合物 ( c ) の吸着したシリカゲルを取り出し、ジクロロメタン9 : アセ

40

50

トン1の溶液で流した。その後、クロロホルム/メタノール混合溶液から再結晶して精製し、化合物(d)の4-配座異性体を得た(収量400mg)。

(収率43%、MS (MALDI): m/z: 989 [M]<sup>+</sup>)

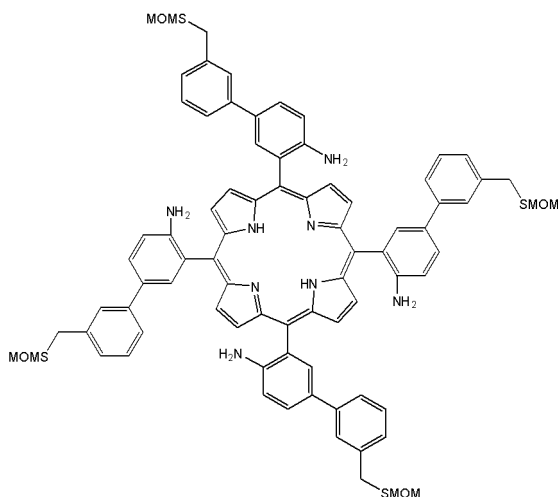
【0047】

(実施例1)

化合物(d) 200 μmol にフェニルボロン酸エーテル誘導体である2-(3-(((methoxymethyl)thio)methyl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1 mmol) を、1,2-ジメトキシエタン:水 = 1.5:1の混合溶媒(25mL)に溶解させ、窒素を封入して溶液中の酸素を完全に除去した。その後、窒素を流しながら、[1,1-bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium dichloride (20 μmol) と K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 mmol) を加え、溶液の温度を50度(10)に昇温した後、4時間保持した。得られた溶液にジクロロメタンに加え、100 mLの水で3回洗浄した。ジクロロメタン溶液をエバポレーションでのぞき、残滓を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記式1の化合物を得た(収率60%、MS (MALDI): m/z: 1340 [M]<sup>+</sup>)。

【0048】

【化8】



1

【0049】

(実施例2)

上記式1で示される化合物を、ジクロロメタン:エタノール = 2:1の混合溶媒に溶かし、10等量のAgNO<sub>3</sub>を加えた。一晩攪拌したのち、析出してきた黄色い粉末をろ過して取り出し、100 mLのジクロロメタンで3回洗った。その後、粉末を6N HCl (20 mL)に加え、クロロホルム(20 mL)を加えた。4時間攪拌後、クロロホルム溶液を回収し、水洗いしたのち、溶媒をエバポレーターで除去し、精製して下記式2の化合物を得た。(収率25%、MS (MALDI): m/z: 1164 [M]<sup>+</sup>)

【0050】

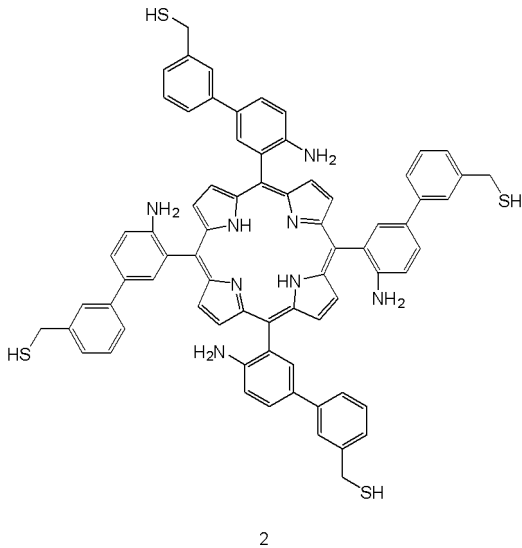
10

20

30

40

## 【化 9】



10

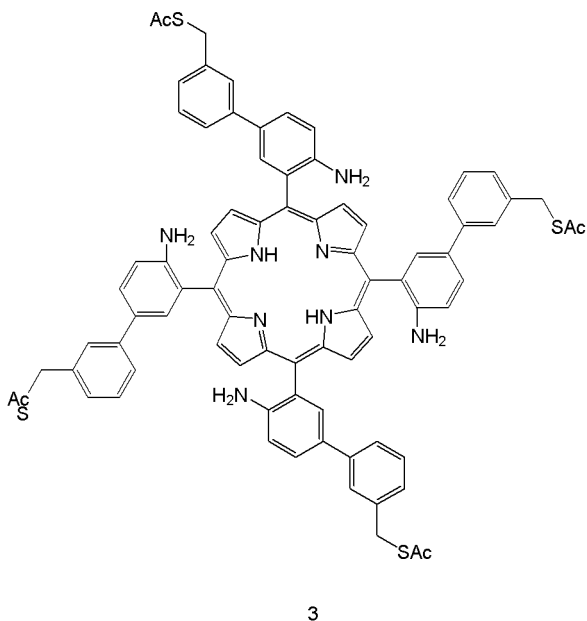
## 【 0 0 5 1】

## ( 実施例 3 )

上記式 2 で示される化合物を、ジクロロメタン溶液に溶かし、6等量のアセチルクロリドを添加して2時間攪拌した。溶媒をエバポレーターで除去して精製し、下記式 3 で示される化合物を得た。(収率96%, MS (MALDI): m/z: 1332 [M]+)

20

## 【化 1 0】



30

## 【 0 0 5 2】

## ( 実施例 4 )

化合物 ( d ) 200  $\mu$ mol にフェニルボロン酸エーテル誘導体である 2-(4-(tert-butoxy)-3-((methoxymethyl)thio)methyl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1 mmol) を、1,2-ジメトキシエタン：水 = 1 . 5 : 1 の混合溶媒 (25mL) に溶解させ、窒素をパージして溶液中の酸素を完全に除去した。その後、窒素を流しながら、[1,1-bis(diphenylphosphino)-ferrocene]palladium dichloride (20  $\mu$ mol) と  $K_2CO_3$  (1 mmol) を加え、溶液の温度を50度に昇温した後、4時間保持した。得られた溶液にジクロロメタンに加え、100 mL の水で3回洗浄した。ジクロロメタン溶液をエバポレーションでのぞき、残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物の固体を得た。得られた固体をジクロロメタン：エタノール = 2 : 1 の混合溶媒に溶かし、10等量の  $AgNO_3$  を加

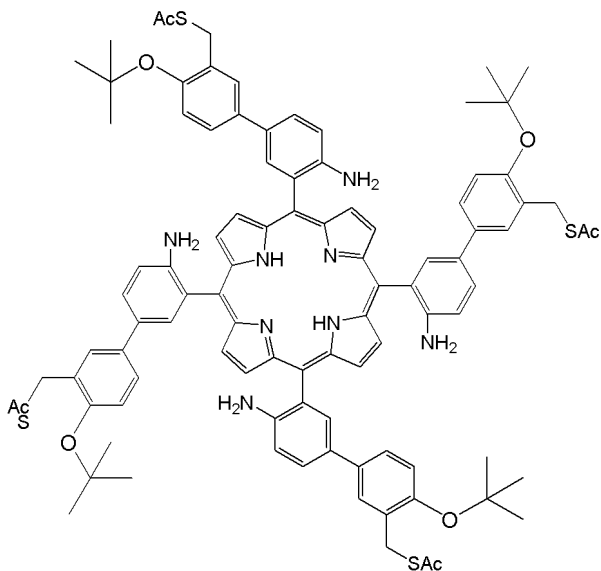
40

50

えた。一晚攪拌したのち、析出してきた黄色い粉末をろ過して取り出し、100 mLのジクロロメタンで3回洗った。その後、粉末を6N HCl (20 mL)に加え、クロロホルム (20 mL)を加えた。4時間攪拌後、クロロホルム溶液を回収し、水洗いしたのち、溶媒をエバポレーターで除去した。得られた固体をジクロロメタン溶液に溶かし、6等量のアセチルクロリドを添加して2時間攪拌した。溶媒をエバポレーターで除去して精製し、下記式4で示される化合物を得た。(収率10%, MS (MALDI): m/z: 1628 [M]<sup>+</sup>)

【0053】

【化11】



4

10

20

【0054】

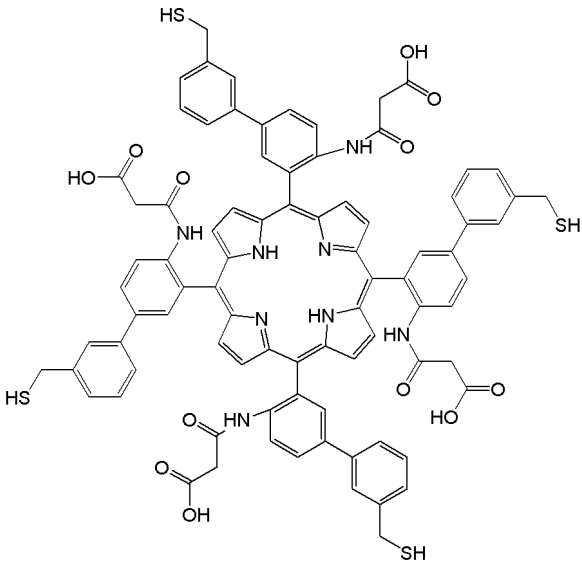
(実施例5)

上記式1で示される化合物100 mgを、ジクロロメタン:エタノール=2:1の混合溶媒20 mLに溶かし、10等量のAgNO<sub>3</sub>を加えた。一晚攪拌したのち、析出してきた黄色い粉末をろ過して取り出し、100 mLのジクロロメタンで3回洗った。その後、粉末を6N HCl (20 mL)に加え、クロロホルム (20 mL)を加えた。4時間攪拌後、クロロホルム溶液を回収し、水洗いしたのち、溶媒をエバポレーターで除去し、下記式5で示される化合物を得た。(収率17%, MS (MALDI): m/z: 1507 [M]<sup>+</sup>)

30

【0055】

## 【化12】



5

10

## 【0056】

## (実施例6)

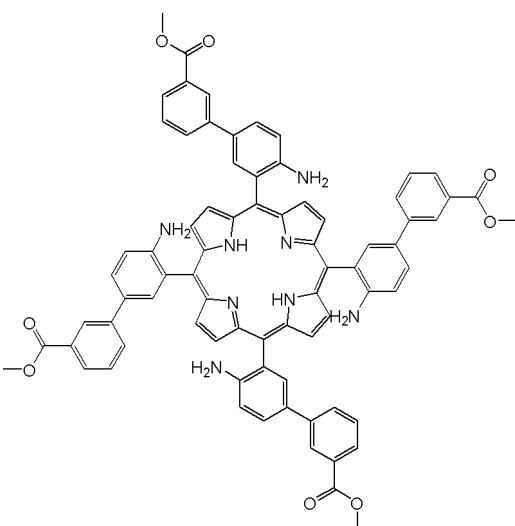
化合物(d) 200  $\mu\text{mol}$  にフェニルボロン酸誘導体である3-(Methoxycarbonyl)phenylboronic Acid (1 mmol) を、1,2-ジメトキシエタン：水 = 1.5 : 1 の混合溶媒 (25mL) に溶解させ、窒素をパージして溶液中の酸素を完全に除去した。その後、窒素を流しながら、[1,1-bis(diphenylphosphino)-ferrocene]palladium dichloride (20  $\mu\text{mol}$ ) と  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1 mmol) を加え、溶液の温度を50度に昇温した後、4時間保持した。得られた溶液にジクロロメタンに加え、100 mLの水で3回洗浄した。ジクロロメタン溶液をエバポレーションでのぞき、残滓を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物の固体を得た。得られた固体をジクロロメタン：エタノール = 2 : 1 の混合溶媒に溶かし、溶媒をエバポレーターで除去して精製し、下記式6で示される化合物を得た。(収率56%, MS (MALDI):  $m/z$ : 1211 [M]<sup>+</sup>)

20

## 【0057】

30

## 【化13】



6

40

## 【0058】

## (実施例7)

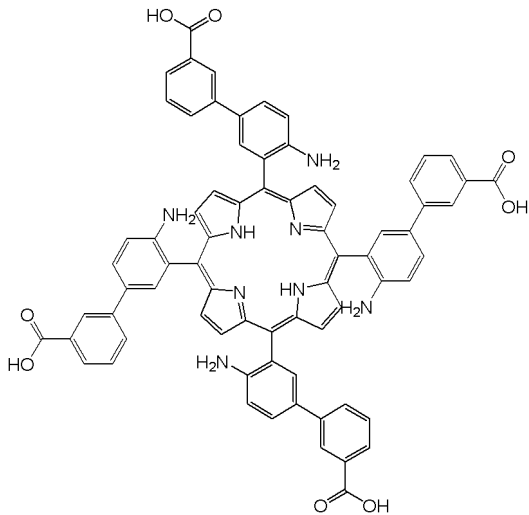
上記式6で示される化合物 100 mg を THF 溶液 : KOH (1 N) = 5 : 1 の混合溶液 5 mL

50

に溶かし、4時間攪拌した。水相を取り、pHを中性に調整し、析出してきた個体をジクロロメタンに回収した。溶媒をエバポレーターで除去し、下記式7で示される化合物を得た。(収率67%, MS (MALDI): m/z: 1332 [M]<sup>+</sup>)

【0059】

【化14】



10

7

20

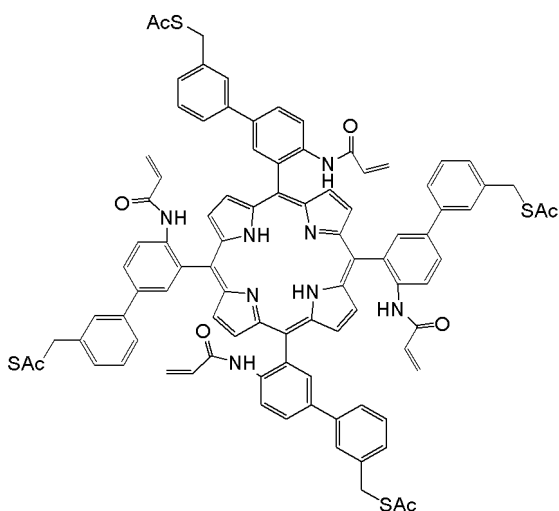
【0060】

(実施例8)

上記式7で示される化合物200 μmolに、アセチルクロリド誘導体としてAcryloyl Chloride 1mmolを反応させた。溶液はDMFを使用した。水を加え、pHを弱酸性に調整し、析出してきた個体をフィルターして回収し、下記式8で示される化合物を得た。(収率80%, MS (MALDI): m/z: 1740 [M]<sup>+</sup>)

【0061】

【化15】



30

8

40

【0062】

(実施例9)

上記式1で示される化合物200 μmolに対して、アセチルクロリド誘導体としてMethyl Malonyl Chloride 1mmolを反応させ、得られた生成物をTHF溶液:KOH(1N)=5:1の混合溶液10mLに溶かし、4時間攪拌した。水相を取り、pHを中性に調整し、析出してき

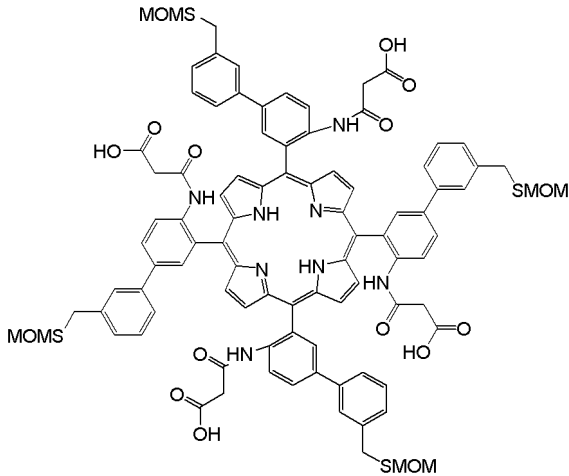
50



た個体をジクロロメタンに回収した。溶媒をエバポレーターで除去し、下記式 9 で示される化合物を得た。(収率 40%, MS (MALDI):  $m/z$ : 1684 [M]<sup>+</sup>)

【0063】

【化16】



9

10

【0064】

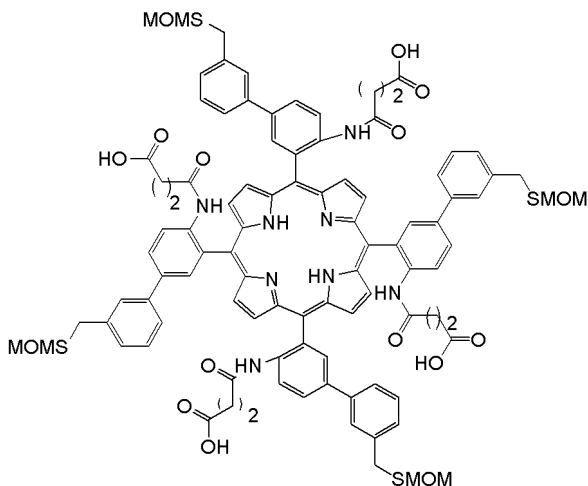
20

(実施例 10)

上記式 1 で示される化合物 200  $\mu\text{mol}$  に対して、アセチルクロリド誘導体として Ethyl Succinyl Chloride 1mmol を反応させ、得られた生成物を THF 溶液 : KOH (1N) = 5 : 1 の混合溶液 10 mL に溶かし、4 時間攪拌した。水相を取り、pH を中性に調整し、析出してきた個体をジクロロメタンに回収した。溶媒をエバポレーターで除去し、下記式 10 で示される化合物を得た。(収率 56%, MS (MALDI):  $m/z$ : 1740 [M]<sup>+</sup>)

【0065】

【化17】



10

30

40

【0066】

(実施例 11)

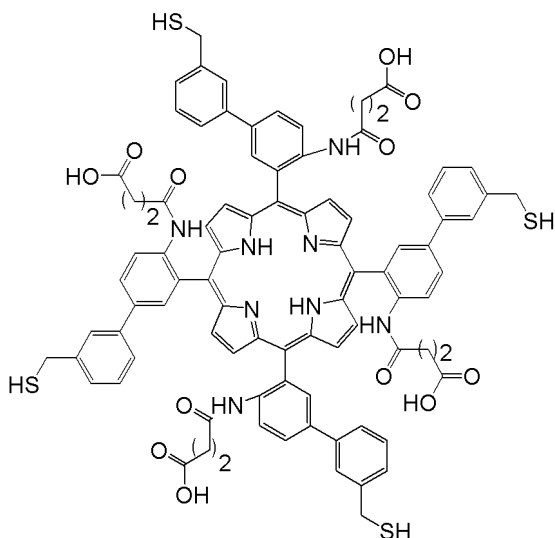
上記式 10 で示される化合物 100 mg を、ジクロロメタン : エタノール = 2 : 1 の混合溶媒 10 mL に溶かし、10 等量の  $\text{AgNO}_3$  を加えた。一晩攪拌したのち、析出してきた黄色い粉末をろ過して取り出し、100 mL のジクロロメタンで 3 回洗った。その後、粉末を 6N HCl (20 mL) に加え、クロロホルム (20 mL) を加えた。4 時間攪拌後、クロロホルム溶液を回収し、水洗いしたのち、溶媒をエバポレーターで除去し、下記式 11 で示される

50

化合物を得た。(収率22%, MS (MALDI): m/z: 1575 [M]<sup>+</sup>)

【0067】

【化18】



11

10

【0068】

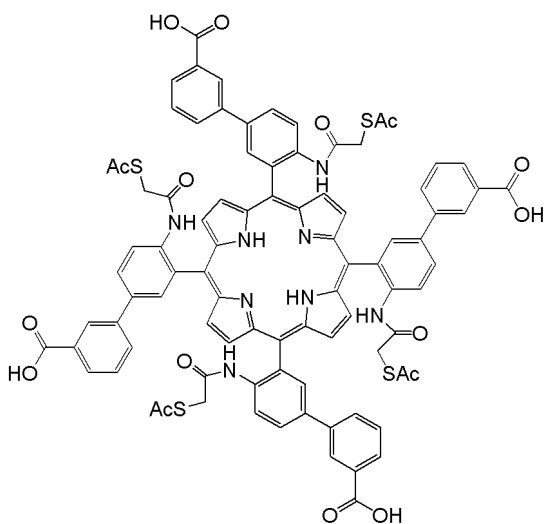
20

(実施例12)

上記式7で示される化合物200 μmolに、アセチルクロリド誘導体としてS-(2-chloro-2-oxoethyl) ethanethioate 1mmolを反応させた。溶液はDMFを使用した。水を加え、pHを弱酸性に調整し、析出してきた個体をフィルターして回収し、下記式12で示される化合物を得た。(収率66%, MS (MALDI): m/z: 1620 [M]<sup>+</sup>)

【0069】

【化19】



12

30

40

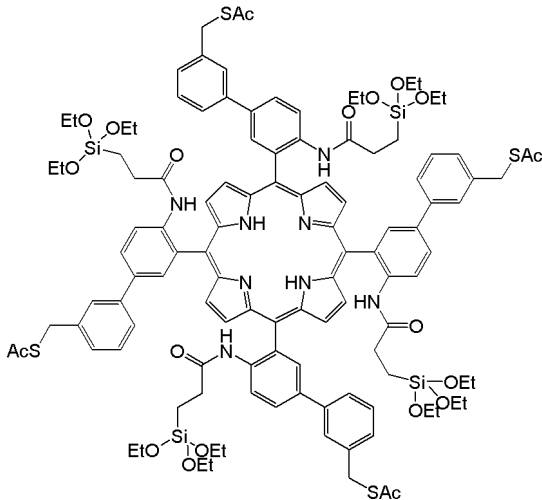
【0070】

(実施例13)

上記式3で示される化合物100mgを1:1 エタノール/ジエチルエーテルの脱水溶液10mLに溶解させ、10等量のtriethoxysilaneと触媒量のH<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>を加えて反応させた。過剰のtriethoxysilaneをエバポレーターで除去し、下記式13で示される化合物を得た。(MS (MALDI): m/z: 2036 [M]<sup>+</sup>)

【0071】

## 【化20】



13

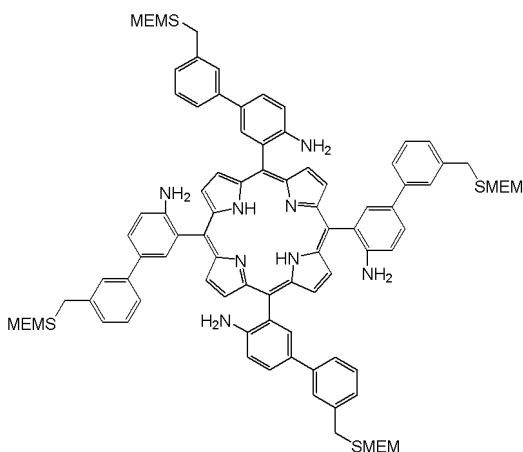
## 【0072】

(実施例14)

化合物(d) 200  $\mu$ mol にフェニルボロン酸エーテル誘導体である2-(3-(((2-methoxyethoxy)methyl)thio)methyl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1 mmol) を、1,2-ジメトキシエタン：水 = 1 . 5 : 1 の混合溶媒 (25mL) に溶解させ、窒素をパージして溶液中の酸素を完全に取り除いた。その後、窒素を流しながら、[1,1-bis(diphenylphosphino)-ferrocene]palladium dichloride (20  $\mu$ mol) と  $K_2CO_3$  (1 mmol) を加え、溶液の温度を50度に昇温した後、4時間保持した。得られた溶液にジクロロメタンに加え、100 mL の水で3回洗浄した。ジクロロメタン溶液をエバポレーションで除去し、残滓を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記式14の化合物を得た (収率66% , MS (MALDI): m/z: 1516 [M]<sup>+</sup>) 。

## 【0073】

【化21】



14

## 【0074】

(実施例15)

化合物(d) 200  $\mu$ mol にフェニルボロン酸誘導体である(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanol (1 mmol) を、1,2-ジメトキシエタン：水 = 1 . 5 : 1 の混合溶媒 (25mL) に溶解させ、窒素をパージして溶液中の酸素を完全に取り除いた。その後、窒素を流しながら、[1,1-bis(diphenylphosphino)-ferrocene]palladium dichloride (20  $\mu$ mol) と  $K_2CO_3$  (1 mmol) を加え、溶液の温度を50度に昇温した後、4時間保

10

20

30

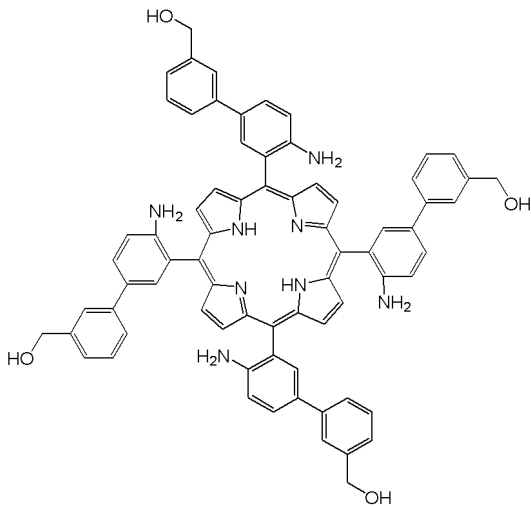
40

50

持した。得られた溶液にジクロロメタンに加え、100 mLの水で3回洗浄した。ジクロロメタン溶液をエバポレーションで除去し、残滓を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記式15の化合物を得た(収率10%, MS (MALDI): m/z: 1099 [M]<sup>+</sup>)。

【0075】

【化22】



15

10

20

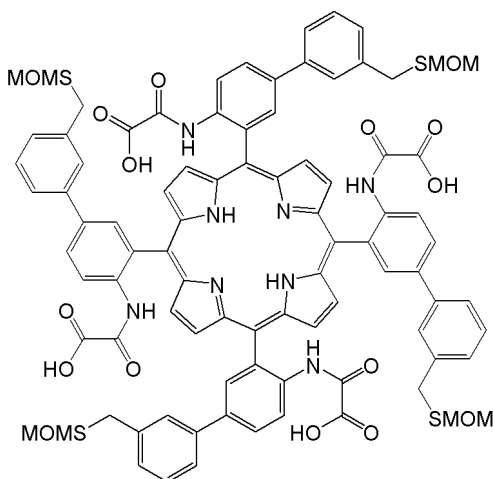
【0076】

(実施例16)

上記式1で示される化合物200 μmolに対して、アセチルクロリド誘導体としてMethyl Chloroglyoxylate 1mmolを反応させ、得られた生成物をTHF溶液:KOH(1N)=5:1の混合溶液10mLに溶かし、4時間攪拌した。水相を取り、pHを中性に調整し、析出してきた個体をジクロロメタンに回収した。溶媒をエバポレーターで飛ばし、下記式16で示される化合物を得た。(収率30%, MS (MALDI): m/z: 1684 [M]<sup>+</sup>)

【0077】

【化23】



16

30

40

【0078】

(実施例17)

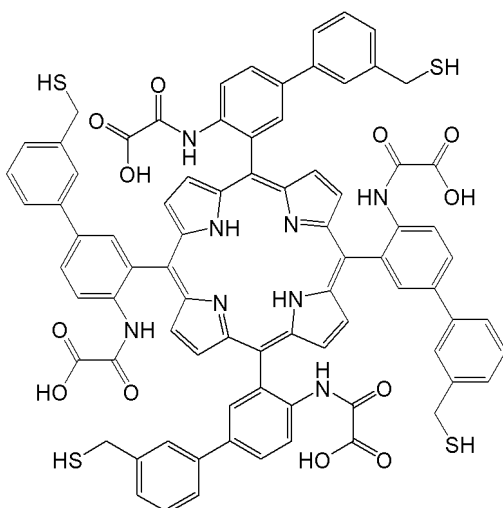
上記式16で示される化合物を、ジクロロメタン:エタノール=2:1の混合溶媒に溶かし、10等量のAgNO<sub>3</sub>を加えた。一晩攪拌したのち、析出してきた黄色い粉末をろ過して取り出し、100 mLのジクロロメタンで3回洗った。その後、粉末を6N HCl(20 mL)に

50

加え、クロロホルム (20 mL) を加えた。4時間攪拌後、クロロホルム溶液を回収し、水洗いしたのち、溶媒をエバポレーターで除去し、残滓を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記式 17 の化合物を得た。(収率17%, MS (MALDI):  $m/z$ : 1507 [M]<sup>+</sup>)

【0079】

【化24】



17

10

20

【0080】

#### 光電変換効率評価試験

AGCファブリテック(株)製のFTO基板(縦2cm、横1cm、FTO膜厚600nm)に、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子によって構成される厚さ100nmの電極膜を形成した。さらにその上に、濃度600μMの実施例17のテトラフェニルポルフィリン誘導体溶液をドロップキャストした後乾燥させ、ポルフィリンの吸着したTiO<sub>2</sub>薄膜を形成した。さらにその上に、濃度1nMの金ナノ粒子水溶液をドロップキャストした後乾燥させ、太陽電池を得た。

【0081】

図1に示すアライメントで電極をセットし、キセノンランプを光源(イーグルエンジニアリング社製、型番:R-300-3J)として、光源から1cmの位置に光源に正対するようにロングパスフィルタを配し、そこからさらに11cm離れた位置に、光源に正対するように上記で得られた太陽電池を設置した後、光照射下での電流値を測定した。

【0082】

図2に示したように、実施例17のテトラフェニルポルフィリン誘導体を使用して作製した太陽電池は、優れた光電変換能を有していた。以上から、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子によって構成される電極膜と金ナノ粒子を含んで構成される層とが、より安定して接合されていることが示唆された。

【0083】

(実施例18)

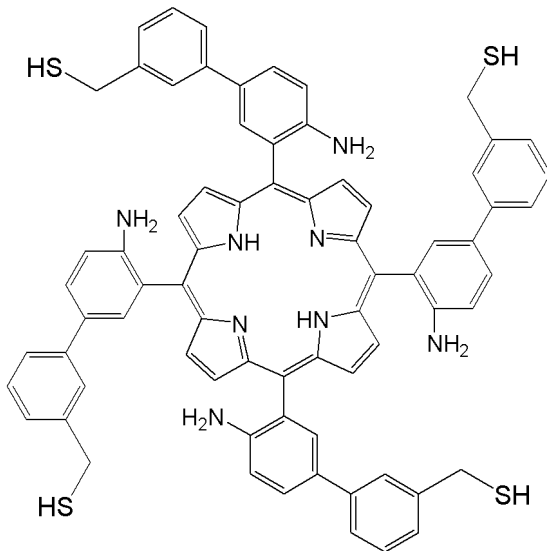
上記式14で示される化合物を、ジクロロメタン:エタノール=2:1の混合溶媒に溶かし、10等量のAgNO<sub>3</sub>を加えた。一晩攪拌したのち、析出してきた黄色い粉末をろ過して取り出し、100mLのジクロロメタンで3回洗った。その後、粉末を6N HCl(20mL)に加え、クロロホルム(20mL)を加えた。4時間攪拌後、クロロホルム溶液を回収し、水洗いしたのち、溶媒をエバポレーターで除去し、残滓を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記式18で示される化合物を得た。(収率17%, MS (MALDI):  $m/z$ : 1164 [M]<sup>+</sup>)

【0084】

30

40

## 【化 2 5】



18

## 【 0 0 8 5】

市販のポリイミドフィルムを、クリーナー（株式会社JCU製、ES100）により洗浄した。洗浄後のポリイミドフィルムを、株式会社JCU製ES200で処理し、表面にカルボキシル基を露出させた。その後さらに得られたポリイミドフィルムを、塩化オキサリルで処理し、酸塩化物とした。

## 【 0 0 8 6】

（製造例 1）

上記ポリイミドフィルムの酸塩化物を、実施例 18 のテトラフェニルポルフィリン誘導体 10 mg 及びトリエチルアミン 100 μL を含む塩化メチレン溶液に浸漬し、一晚攪拌してテトラフェニルポルフィリン修飾ポリイミドフィルムを得た。吸光光度計を使用して吸収スペクトルを測定したところ、図 3 に示すとおり、テトラフェニルポルフィリン誘導体のスペクトルが観察された。尚、図 3 における「差スペクトル」は、テトラフェニルポルフィリン修飾ポリイミドフィルムの吸収スペクトルとポリイミドフィルムの吸収スペクトルの差スペクトルを意味する。

## 【 0 0 8 7】

（製造例 2）

上記製造例 1 のテトラフェニルポルフィリン修飾ポリイミドフィルムを、金ナノ粒子水溶液 (1 μM) に浸漬して一晚攪拌し、金ナノ粒子/テトラフェニルポルフィリン修飾ポリイミドフィルムを得た。製造例 1 と同様に、金ナノ粒子/テトラフェニルポルフィリン修飾ポリイミドフィルムの吸収スペクトルとポリイミドフィルムの吸収スペクトルの差スペクトルを測定したところ、図 3 に示すとおり、金ナノ粒子/テトラフェニルポルフィリン誘導体のスペクトルが観察された。ここで、製造例 2 における「差スペクトル」は、金ナノ粒子/テトラフェニルポルフィリン修飾ポリイミドフィルムの吸収スペクトルとポリイミドフィルムの吸収スペクトルの差スペクトルを意味する。

## 【 0 0 8 8】

（実施例 19）

5-(allyloxy)-2-nitrobenzaldehyde) を酢酸に溶解させ、溶液をリフラックスさせた。沸騰溶液中にピロールをゆっくりと滴下し、その後 30 分間沸騰させた。沸騰開始から 30 分経過した時点で、副生成物の生成を避けるためにクロロホルムを溶液に加え、そのまま溶液を室温に戻した後、氷水の入った容器に溶液の入ったガラス容器を浸漬させて冷却した。一晚放置後、析出してきた固体を回収し、シリカゲルクロマトグラフィー（展開

10

20

30

40

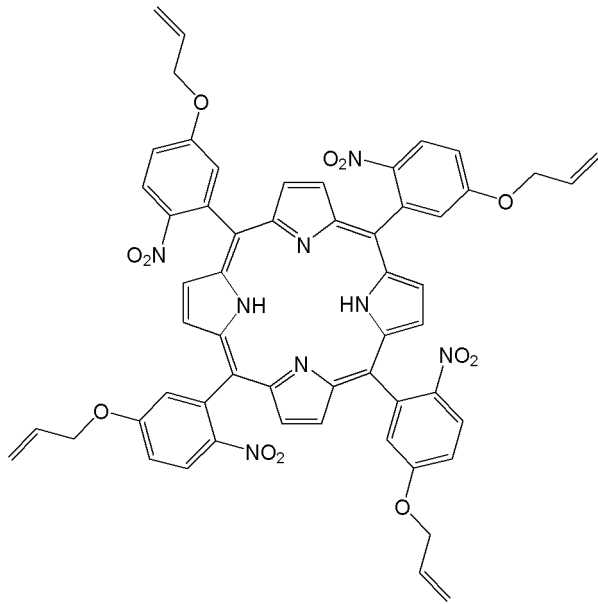
50

溶媒：クロロホルム)を用いて精製し、下記式 19 で示される化合物を得た。

(収率10 % , MS (MALDI): m/z: 1019 [M]+)

【 0 0 8 9 】

【 化 2 6 】



19

10

20

【 0 0 9 0 】

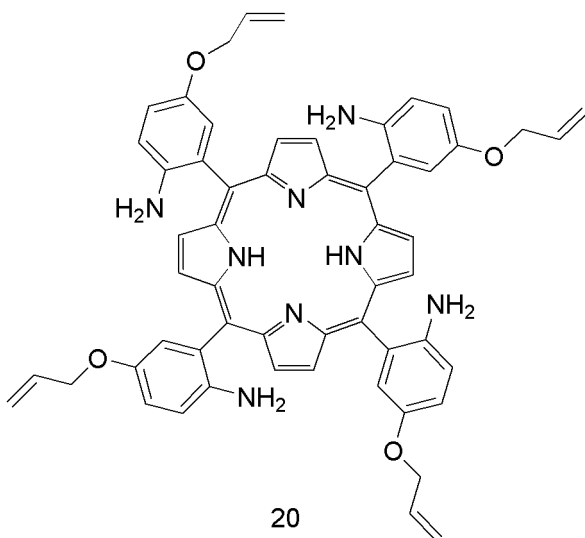
( 実施例 2 0 )

上記式 19 で示される化合物1gを、ジクロロメタン溶液100mLに溶かし、さらにSnCl<sub>2</sub>を10g加え、そのまま2時間リフラックスした。得られた溶液に28質量%のアンモニア水溶液20mLを加え、攪拌後、水相を捨て、ジクロロメタン相をエバポレーターで飛ばし、下記式 20 で示される化合物を得た。

(収率10 % , MS (MALDI): m/z: 899 [M]+)

【 0 0 9 1 】

【 化 2 7 】



20

30

40

【 0 0 9 2 】

( 実施例 2 1 )

上記式 20 で示される化合物1gを、THF溶液100mLに溶かし、Arを封入した。さらに過剰量のトリエトキシシランを加え、温度を80度まで昇温した。塩化白金酸を加え、続けて8

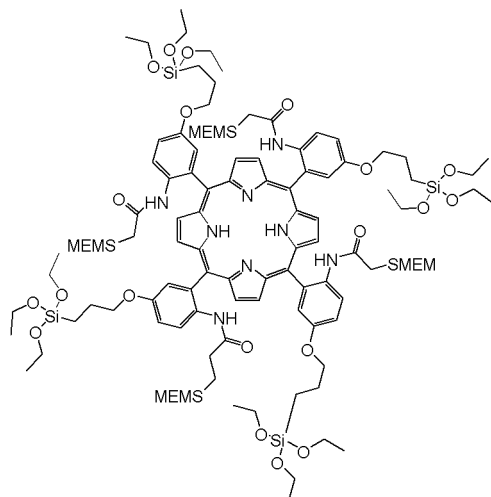
50

0度で一晩攪拌した。得られた溶液を精製し、上記式 2 1 で示される化合物を得た。

(収率10 % , MS (MALDI): m/z: 2119 [M]+)

【 0 0 9 3 】

【 化 2 8 】



21

10

【 0 0 9 4 】

20

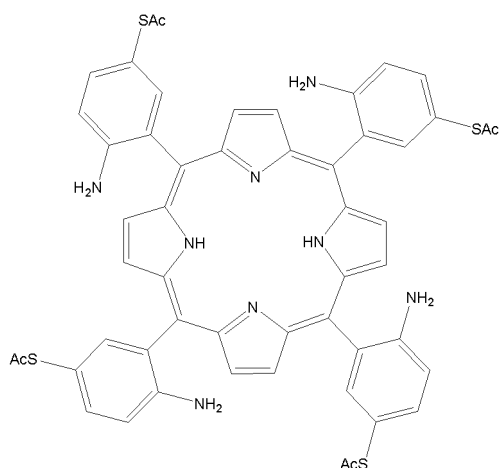
( 実施例 2 2 )

S-(3-formyl-4-nitrophenyl) ethanethioateにピロールとトリフルオロ酢酸を加え、1時間攪拌した。その後、クロラニルを加え、50度で4時間攪拌した。カラムクロマトグラフィーで精製した後、得られた化合物1gを、ジクロロメタン溶液100mLに溶かし、さらにSnCl<sub>2</sub>を10g加え、そのまま2時間リフラックスした。得られた溶液に2.8質量%のアンモニア水溶液20mLを加え、攪拌後、水相を捨て、ジクロロメタン相をエバポレーターで飛ばし、カラムクロマトグラフィーで精製して下記式 2 2 で示される化合物を得た。(収率1%、MS (MALDI): m/z: 971 [M]+)

【 0 0 9 5 】

30

【 化 2 9 】



22

40

【 0 0 9 6 】

( 実施例 2 3 )

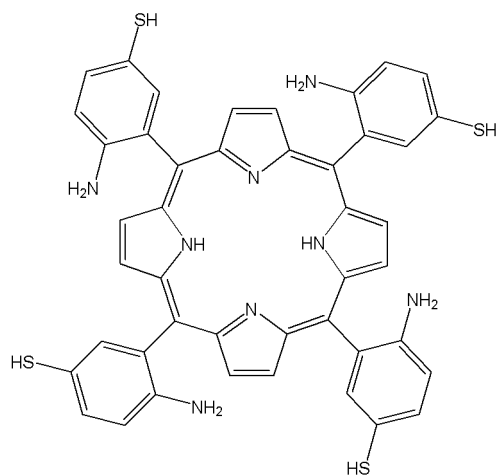
上記式 2 2 で示される化合物をジクロロメタン溶液に溶かしたのち、過剰量のメチルアミンを加え1時間攪拌した。得られた溶液をエバポレーションし、下記式 2 3 で示される化合物を得た。(収率100%、MS (MALDI): m/z: 803 [M]+)

【 0 0 9 7 】

50



## 【化30】



23

10

## 【0098】

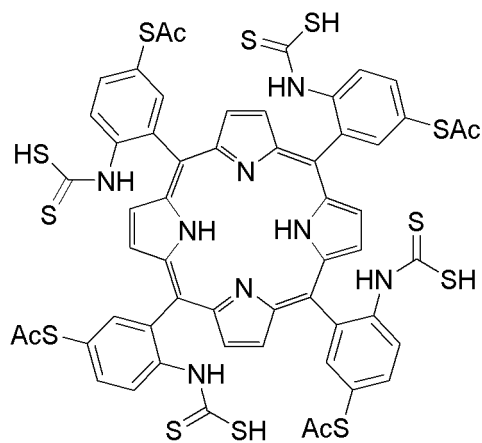
(実施例24)

上記式22で示される化合物をTHF溶液に溶かしたのち、氷冷した。4等量の二硫化炭素、トリエチルアミンを加え12時間攪拌した。得られた溶液をエバポレーションし、下記式24で示される化合物を得た。(収率90%、MS (MALDI): m/z: 1274 [M]+)

20

## 【0099】

## 【化31】



24

30

## 【0100】

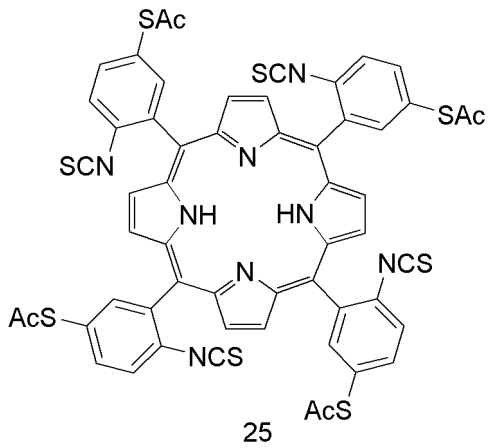
(実施例25)

上記式24で示される化合物をTHF溶液に溶かしたのち、氷冷した。4等量のヨードベンゼンジアセタートを加え1時間攪拌した。溶液をエバポレーションして除き、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記式25で示される化合物を得た。(収率90%、MS (MALDI): m/z: 1139 [M]+)

40

## 【0101】

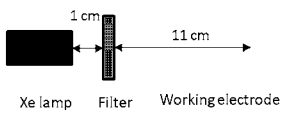
【化 3 2】



10

【図 1】

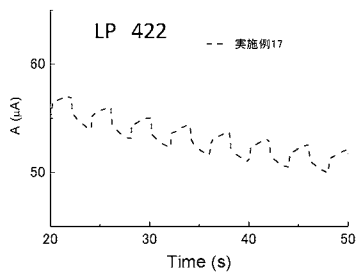
測定条件



Xe lamp Filter Working electrode

- Xe lamp MAX303
- 光強度: 185 mW (422 LP)
- 測定電圧: 0 V vs. Ag<sup>+</sup>/Ag
- 溶液: 1M KOH水溶液

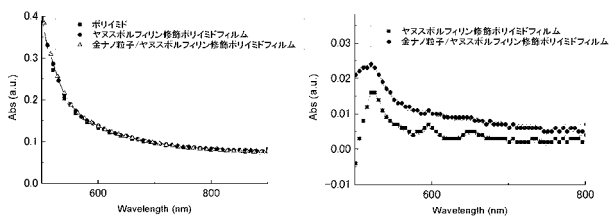
【図 2】



【図 3】

スペクトル

差スペクトル



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/019616
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int.Cl. C07D487/22 (2006.01) i, B22F1/02 (2006.01) i, B82Y20/00 (2011.01) i, H01L51/44 (2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C07D487/22, B22F1/02, B82Y20/00, H01L51/44		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2018
Registered utility model specifications of Japan		1996-2018
Published registered utility model applications of Japan		1994-2018
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	TAKAGI, S. et al., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1985, vol. 58, pp. 447-454, fig. 1, compounds 5a-5b, scheme 1, compounds 5a-5c	1-3 4-7
X A	MATILE, S. et al., Helvetica Chimica Acta, 1994, vol. 77, pp. 1087-1098, scheme 2, compounds 11, 14-15	1-3 4-7
X A	KURODA, Y. et al., Tetrahedron Letters, vol. 36, no. 46, 1995, pp. 8449-8452, scheme 1, compounds 1-2	1-3 4-7
X A	VILAIN-DESHAYES, S. et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996, vol. 113, pp. 201-208, scheme 1, compounds 3a-3c	1-3 4-7
X A	RISPENS, M. T. et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998, vol. 136, pp. 13-22, fig. 1, compound 1, scheme 1 compound 3, scheme 3, compound 7	1-3 4-7
<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:		"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"&" document member of the same patent family
"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		
Date of the actual completion of the international search 17 August 2018 (17.08.2018)		Date of mailing of the international search report 28 August 2018 (28.08.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/019616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	MONTEIRO, C. J. P., et al., <i>Tetrahedron</i> , 2008, vol. 64, pp. 5132-5138, scheme 1, compounds 4, 6, 4a-4e, 6a-6e, 4f, 6f	1-3 4-7
X A	CHEN, H. et al., <i>Tetrahedron</i> , 2003, vol. 59, pp. 3505-3510, scheme 4, compound 9	1-3 4-7
X A	RUZIE, C. et al., <i>Tetrahedron Letters</i> , 2004, vol. 45, pp. 1713-1716, scheme 1, compounds 2-3, scheme 2, compounds 3-6	1-3 4-7
X A	DUNBAR, A. D. F. et al., <i>Sensors and Actuators B</i> , 2008, vol. 128, pp. 468-481, fig. 1, compounds (d), (e), scheme 1, compounds [4]-[5], JPS	1-3 4-7
X A	NUMATA, M. et al., <i>Organic &amp; Biomolecular Chemistry</i> , 2014, vol. 12, pp. 1627-1632, fig. 1, compounds Por-DEG, Por-TEG, Por-HEG	1-3 4-7
X A	LOHSE, M. et al., <i>Beilstein Journal of Organic Chemistry</i> , 2015, vol. 11, pp. 748-762, fig. 1, compound A4, scheme 1, compounds 5, 15-16, A4	1-3 4-7
X A	GOLF, H. R. A. et al., <i>The Journal of Organic Chemistry</i> , 2015, vol. 80, pp. 5133-5143, table 1, compounds 2b-2c, scheme 2, compounds 8a-8c	1-3 4-7
X A	SUN, H. et al., <i>Organic &amp; Biomolecular Chemistry</i> , 2015, vol. 13, pp. 8053-8066, fig. 4, compounds P2aC1-P4aC1, scheme 1, compounds 4-6	1-3 4-7
X A	WO 2012/029609 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION GUNMA UNIVERSITY) 08 March 2012, compound (I-1) of claim 2, paragraphs [0025], [0032], compound SiS4 (Family: none)	1-3 4-7
X A	JP 2012-506425 A (UNIVERSIDADE DE COIMBRA) 15 March 2012, paragraph [0074], Luzitin-CL-c, Luzitin-FMet-c, Luzitin-F, Luzitin-Cl, Luzitin-FMet, Luzitin-FMet2 & US 2011/0250143 A1, paragraphs [0077]-[0080], [0082], [0086] & WO 2010/047611 A1 & EP 2346874 A1 & AU 2009307106 A & CA 2741429 A & CN 102227432 A & RU 2011114878 A & DK 2346874 T & ES 2450136 T & PT 2346874 E & BR PI0919868 A & HK 1160848 A & ZA 201102760 B	1-3 4-7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/019616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	CN 105566335 A (SHIJIAZHANG CHENGZHI YONGHUA DISPLAY MATERIAL CO. LTD.) 11 May 2016, compounds PRN-Zn-I-003, PRN-Zn-I-006, PRN-Zn-I-010, PRN-Zn-I-015, PRN-Zn-I-018, PRN-Zn-I-022 (Family: none)	1-3 4-7
X A	NISHINO, N. et al., Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1993, pp. 162-163, compound of fig. 2	1-3 5-7
X A	JP 2015-003866 A (TOSOH CORP.) 08 January 2015, claims, paragraphs [0001]-[0004], exemplified compounds 3-8, 3-13, examples, paragraph [0017] (Family: none)	1-4, 6-7 5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 1 9 6 1 6									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D487/22(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, H01L51/44(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D487/22, B22F1/02, B82Y20/00, H01L51/44											
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>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018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	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2018年										
日本国実用新案登録公報	1996-2018年										
日本国登録実用新案公報	1994-2018年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X A	TAKAGI, S. et al., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1985, Vol. 58, pp. 447-454, Fig. 1 化合物 5a-5b、Scheme 1 化合物 5a-5c	1-3 4-7									
X A	MATILE, S. et al., Helvetica Chimica Acta, 1994, Vol. 77, pp. 1087-1098, Scheme 2 化合物 11、14-15	1-3 4-7									
X A	KURODA, Y. et al., Tetrahedron Letters, Vol. 36, No. 46, 1995, pp. 8449-8452, Scheme 1 化合物 1-2	1-3 4-7									
<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 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 17.08.2018		国際調査報告の発送日 28.08.2018									
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) 伊佐地 公美 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4 P 5809								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 1 9 6 1 6
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	VILAIN-DESHAYES, S. et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996, Vol. 113, pp. 201-208, Scheme 1 化合物 3a-3c	1-3 4-7
X A	RISPENS, M. T. et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998, Vol. 136, pp. 13-22, Fig. 1 化合物 1、Scheme 1 化合物 3、Scheme 3 化合物 7	1-3 4-7
X A	MONTEIRO, C. J. P., et al., Tetrahedron, 2008, Vol. 64, pp. 5132-5138, Scheme 1 化合物 4、6、4a-4e、6a-6e、4f、6f	1-3 4-7
X A	CHEN, H. et al., Tetrahedron, 2003, Vol. 59, pp. 3505-3510, Scheme 4 化合物 9	1-3 4-7
X A	RUZIE, C. et al., Tetrahedron Letters, 2004, Vol. 45, pp. 1713-1716, Scheme 1 化合物 2-3、Scheme 2 化合物 3-6	1-3 4-7
X A	DUNBAR, A. D. F. et al., Sensors and Actuators B, 2008, Vol. 128, pp. 468-481, Fig. 1 化合物 (d)、(e)、Scheme 1 化合物 [4]-[5]、JPS	1-3 4-7
X A	NUMATA, M. et al., Organic & Biomolecular Chemistry, 2014, Vol. 12, pp. 1627-1632, Fig. 1 化合物 Por-DEG、Por-TEG、Por-HEG	1-3 4-7
X A	LOHSE, M. et al., Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2015, Vol. 11, pp. 748-762, Figure 1 化合物 A4、Scheme 1 化合物 5、15-16、A4	1-3 4-7
X A	GOLF, H. R. A. et al., The Journal of Organic Chemistry, 2015, Vol. 80, pp. 5133-5143, Table 1 化合物 2b-2c、Scheme 2 化合物 8a-8c	1-3 4-7
X A	SUN, H. et al., Organic & Biomolecular Chemistry, 2015, Vol. 13, pp. 8053-8066, Fig. 4 化合物 P2aCl-P4aCl、Scheme 1 化合物 4-6	1-3 4-7
X A	WO 2012/029609 A1 (国立大学法人群馬大学) 2012.03.08, 請求項 2 の化合物 (I-1)、[0025]、[0032] 化合物 SiS <sub>4</sub> (ファミリーなし)	1-3 4-7
X A	JP 2012-506425 A (ユニベルシダージ デ コインブラ) 2012.03.15, [0074] Luzitin-CL-c、Luzitin-FMet-c、Luzitin-F、Luzitin-Cl、Luzitin-FMet、Luzitin-FMet2 & US 2011/0250143 A1, [0077]-[0080], [0082], [0086] & WO 2010/047611 A1 & EP 2346874 A1 & AU 2009307106 A & CA 2741429 A & CN 102227432 A & RU 2011114878	1-3 4-7

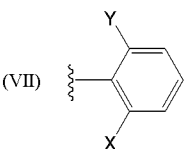
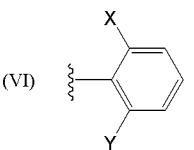
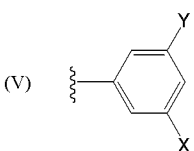
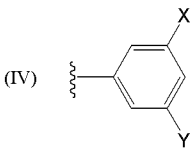
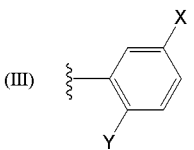
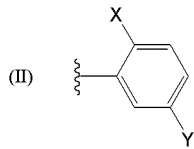
国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 1 9 6 1 6
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	A & DK 2346874 T & ES 2450136 T & PT 2346874 E & BR PI0919868 A & HK 1160848 A & ZA 201102760 B	
X A	CN 105566335 A (SHIJIAZHANG CHENGZHI YONGHUA DISPLAY MATERIAL CO. LTD.) 2016.05.11, 化合物 PRN-Zn-I-003、PRN-Zn-I-006、 PRN-Zn-I-010、PRN-Zn-I-015、PRN-Zn-I-018、PRN-Zn-I-022 (ファ ミリーなし)	1-3 4-7
X A	NISHINO, N. et al., Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1993, pp. 162-163, Fig. 2 の化合物	1-4 5-7
X A	JP 2015-003866 A (東ソー株式会社) 2015.01.08, 特許請求の範囲、 [0001]-[0004]、例示化合物 3-8、3-13、実施例、[0017] (ファミリ ーなし)	1-4, 6-7 5



## フロントページの続き

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

## 【要約の続き】



(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。