

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2011/111725 A1

(43) 国際公開日

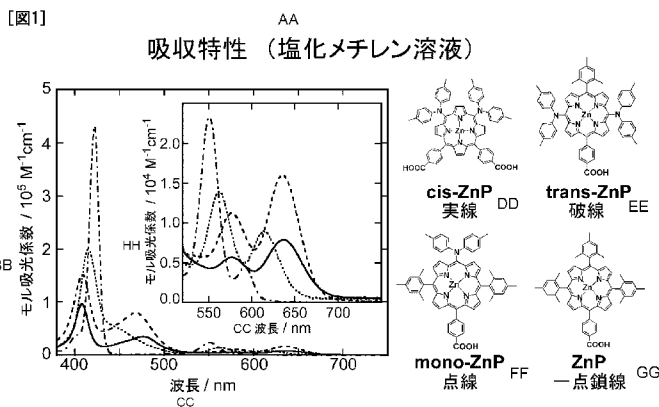
2011年9月15日(15.09.2011)

PCT

- (51) 国際特許分類:  
C09B 47/00 (2006.01) C07F 3/06 (2006.01)  
H01M 14/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055449
- (22) 国際出願日: 2011年3月9日(09.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2010-053679 2010年3月10日(10.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人京都大学(Kyoto University) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今堀 博 (IMAHORI Hiroshi) [JP/JP]; 〒6158510 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学物質-細胞統合システム拠点内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 辻田 幸史, 外(TSUJITA Takashi et al.); 〒1710033 東京都豊島区高田3-1-12 K Tビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NOVEL PORPHYRIN COMPLEX AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 新規なポルフィリン錯体およびその用途



AA... ABSORPTION PROPERTIES (METHYLENE CHLORIDE SOLVENT)  
BB... MOLAR EXTINCTION COEFFICIENT/10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>  
CC... WAVELENGTH/nm  
DD... cis-ZnP: SOLID LINE  
EE... trans-ZnP: DASHED LINE  
FF... mono-ZnP: DOTTED LINE  
GG... ZnP: DASHED-DOTTED LINE  
HH... MOLAR EXTINCTION COEFFICIENT/10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>

(57) Abstract: Disclosed is a novel porphyrin complex with superior light-collection properties and a dye-sensitized solar cell using this porphyrin complex as a sensitization dye. The porphyrin complex is characterized by being formed from a metal atom and a porphyrin derivative wherein a carboxyaryl group (the aryl ring being optionally substituted) is bonded to at the least one of four meso positions on a porphyrin ring optionally substituted at the β position and a diarylamino group (the aryl ring being optionally substituted) is bonded to at least one meso position facing a meso position adjacent to the meso position to which the carboxyaryl group is bonded.

(57) 要約: 本発明の課題は、光捕集特性に優れた新規なポルフィリン錯体、およびこのポルフィリン錯体を増感色素として用いた色素増感太陽電池を提供することである。その解決手段としての本発明のポルフィリン錯体は、β位に置換基を有していてもよいポルフィリン環の4箇所のメソ位の少なくとも1箇所にカルボキシアール基（アール環は置換基を有していてもよい）が結合しており、かつ、その隣接するメソ位と対向するメソ位の少なくとも一方にジアールアミノ基（アール環は置換基を有していてもよい）が結合しているポルフィリン誘導体と金属原子とからなることを特徴とする。

よい）が結合しているポルフィリン誘導体と金属原子とからなることを特徴とする。

## 明 細 書

**発明の名称**： 新規なポルフィリン錯体およびその用途

### 技術分野

[0001] 本発明は、新規なポルフィリン錯体およびその用途に関する。より詳細には、メソ位にカルボキシアリール基とジアリールアミノ基が結合しているポルフィリン誘導体と金属原子との錯体化合物、およびこの錯体化合物を増感色素として用いた色素増感太陽電池に関する。

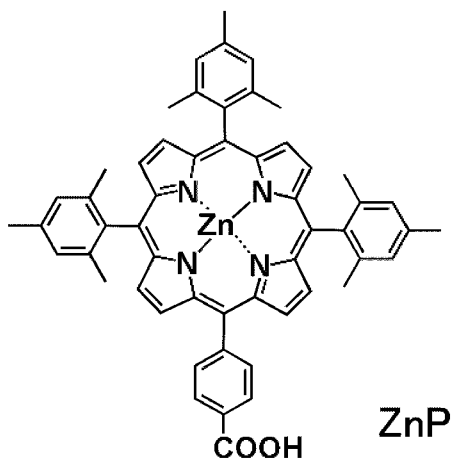
### 背景技術

[0002] 光が持つエネルギーを電力に変換することができる太陽電池は、これからのクリーンなエネルギー源として多くの注目を集めていることは周知の通りである。中でも増感色素を用いた色素増感太陽電池は、製造が簡便であることその他、電池に着色性や柔軟性などを付与できるといった点において、シリコンや無機化合物を用いた太陽電池とは異なる特徴を有しており、様々な研究開発が精力的に行われている。その結果、例えばRu錯体からなる増感色素（Ru系色素）を用いた太陽電池の中には、10%を超えるエネルギー変換効率（ $\eta$ ）を達成しているものも存在し、実用化が期待されている（非特許文献1）。しかしながら、Ru系色素は、Ruという高価で希少な金属元素を用いたものであるため、製造コストの高さや資源的な制約が問題となることから、より安価で資源的に制約がない増感色素の開発が望まれている。

[0003] ポルフィリンは、分子設計の容易性や吸光係数の大きさ、安価で合成できるといった点において増感色素としての有用性を備えた化合物であることは、当業者によく知られた事実である。ポルフィリンを増感色素として用いる場合、その分子構造の基本は、ポルフィリン環とそこに導入したアンカーユニット（例えば透明電極の表面に形成したTiO<sub>2</sub>などの金属酸化物の粒子からなる多孔質層の個々の金属酸化物の粒子の表面に増感色素を吸着させる役割を担うもの）からなる。このようなポルフィリン誘導体としては、例えば、メソ位にカルボキシフェニル基をアンカーユニットとして有する下記の化

学構造式で示される5-(4-カルボキシフェニル)-10,15,20-テトラキス(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II)(略称:ZnP)が知られている。しかしながら、この化合物は500nm付近と600nm以上の波長の光の捕集能に劣る(非特許文献2)。このようなポルフィリン誘導体の十分でない光捕集特性の改善方法としては、例えば分子構造の最適化を目的としてポルフィリン環に更なる置換基を導入する方法が挙げられる。しかしながら、その有効性の全容は未だ明らかでない。

[0004] [化1]



### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0005] 非特許文献1: Graetzel, M. et al. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 16835

非特許文献2: Imahori, H. et al. Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1809

#### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] そこで本発明は、光捕集特性に優れる新規なポルフィリン錯体、およびこのポルフィリン錯体を増感色素として用いた色素増感太陽電池を提供するこ

とを目的とする。

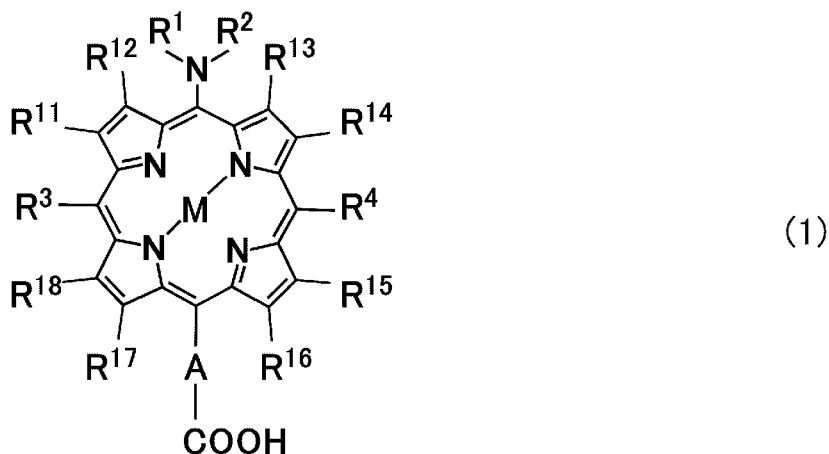
### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記の点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、メソ位にカルボキシフェニル基などのカルボキシアリアル基が結合したポルフィリン環の他のメソ位にジアリアルアミノ基を導入することで、光捕集特性の改善を図ることができることを見出した。

[0008] 上記の知見に基づいてなされた本発明のポルフィリン誘導体は、請求項1記載の通り、 $\beta$ 位に置換基を有していてもよいポルフィリン環の4箇所のメソ位の少なくとも1箇所にカルボキシアリアル基（アリアル環は置換基を有していてもよい）が結合しており、かつ、その隣接するメソ位と対向するメソ位の少なくとも一方にジアリアルアミノ基（アリアル環は置換基を有していてもよい）が結合しているポルフィリン誘導体と金属原子とからなることを特徴とする。

また、請求項2記載のポルフィリン錯体は、請求項1記載のポルフィリン錯体において、下記の一般式（1）で表されることを特徴とする。

[0009] [化2]

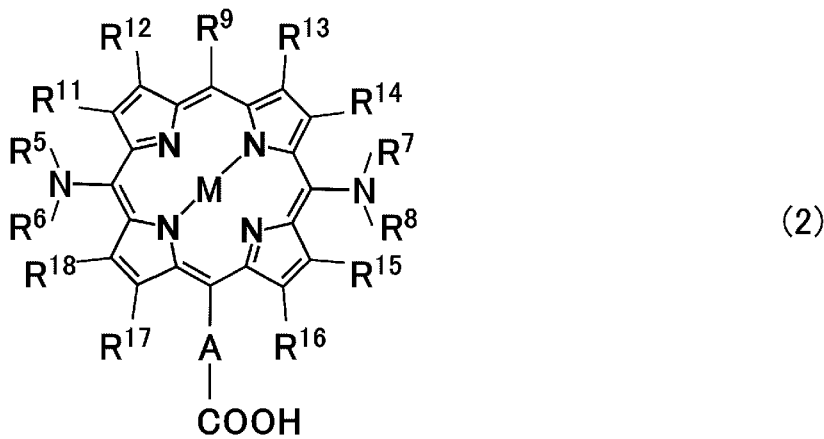


[0010] [式中、Aは置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一または異なって置換基を有していてもよいアリアル基を示す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一または異なってジアリアルアミノ基（アリアル環は置換基を有していてもよい）、カルボキシアリアル基（アリアル環は置換基を有していてもよい）

）、置換基を有していてもよいアリール基、アリールエチニル基（アリール環は置換基を有していてもよい）のいずれかを示す。R<sup>11</sup>～R<sup>18</sup>は同一または異なって水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、アリールエチニル基（アリール環は置換基を有していてもよい）、ハロゲン原子のいずれかを示す。Mは金属原子を示す。]

また、請求項3記載のポルフィリン錯体は、請求項1記載のポルフィリン錯体において、下記の一般式(2)で表されることを特徴とする。

[0011] [化3]



[0012] [式中、A, R<sup>11</sup>～R<sup>18</sup>, Mは前記と同義である。R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>は同一または異なって置換基を有していてもよいアリール基を示す。R<sup>9</sup>は置換基を有していてもよいアリール基またはアリールエチニル基（アリール環は置換基を有していてもよい）を示す。]

また、請求項4記載のポルフィリン錯体は、請求項1記載のポルフィリン錯体において、ジアリールアミノ基の結合数が2個以上であることを特徴とする。

また、請求項5記載のポルフィリン錯体は、請求項1乃至4のいずれかに記載のポルフィリン錯体において、金属原子がZn, Cu, Ti, Ni, Fe, Mgのいずれかであることを特徴とする。

また、本発明の色素増感太陽電池は、請求項6記載の通り、請求項1乃至5のいずれかに記載のポルフィリン錯体を増感色素として金属酸化物の粒子

に吸着させてなる多孔質層を表面に形成した透明電極を含むことを特徴とする。

### 発明の効果

[0013] 本発明によれば、光捕集特性に優れた新規なポルフィリン錯体、およびこのポルフィリン錯体を増感色素として用いた色素増感太陽電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例における本発明のポルフィリン錯体 (*c i s* - *Z n P*, *t r a n s* - *Z n P*, *m o n o* - *Z n P*) の光吸収特性の評価の結果を示すスペクトルである。

[図2]実施例における本発明のポルフィリン錯体 (*b i s* - *Z n P*) の光吸収特性の評価の結果を示すスペクトルである。

[図3]実施例における本発明のポルフィリン錯体 (*c i s* - *Z n P*, *t r a n s* - *Z n P*, *m o n o* - *Z n P*) のエネルギーダイアグラムである。

[図4]実施例における本発明のポルフィリン錯体 (*b i s* - *Z n P*) のエネルギーダイアグラムである。

[図5]実施例における本発明のポルフィリン錯体 (*c i s* - *Z n P*, *t r a n s* - *Z n P*, *m o n o* - *Z n P*) を用いて作製した色素増感太陽電池の電池性能の評価の結果を示す電流-電圧曲線である。

[図6]実施例における本発明のポルフィリン錯体 (*b i s* - *Z n P*) を用いて作製した色素増感太陽電池の電池性能の評価の結果を示す電流-電圧曲線である。

[図7]実施例における本発明のポルフィリン錯体 (*c i s* - *Z n P*, *t r a n s* - *Z n P*, *m o n o* - *Z n P*) を用いて作製した色素増感太陽電池の電池性能の評価の結果を示す作用スペクトルである。

[図8]実施例における本発明のポルフィリン錯体 (*b i s* - *Z n P*) を用いて作製した色素増感太陽電池の電池性能の評価の結果を示す作用スペクトルである。

[図9]実施例における本発明のポルフィリン錯体（*c i s*-ZnP, *t r a n s*-ZnP, *m o n o*-ZnP）を用いて作製した色素増感太陽電池の電池性能の評価の結果を示す暗時における電流-電圧曲線である。

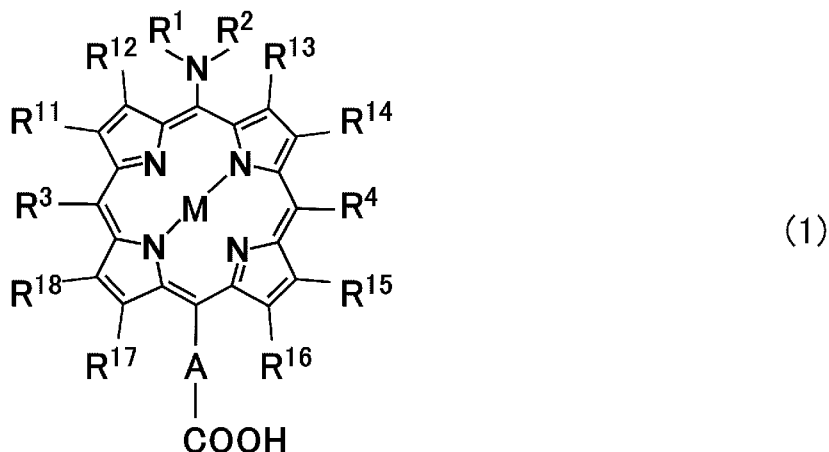
[図10]実施例における本発明のポルフィリン錯体（*b i s*-ZnP）を用いて作製した色素増感太陽電池の電池性能の評価の結果を示す暗時における電流-電圧曲線である。

### 発明を実施するための形態

[0015] 本発明のポルフィリン錯体は、 $\beta$ 位に置換基を有していてもよいポルフィリン環の4箇所のメソ位の少なくとも1箇所にカルボキシアリール基（アリール環は置換基を有していてもよい）が結合しており、かつ、その隣接するメソ位と対向するメソ位の少なくとも一方にジアリールアミノ基（アリール環は置換基を有していてもよい）が結合しているポルフィリン誘導体と金属原子とからなることを特徴とするものである。メソ位にカルボキシフェニル基などのカルボキシアリール基が結合したポルフィリン環の他のメソ位にジアリールアミノ基を導入することで、光捕集特性の改善を図ることができる。その効果はジアリールアミノ基の導入数が多いほど大きい。

[0016] 本発明のポルフィリン錯体の具体例としては、下記の一般式（1）で表される、カルボキシアリール基が結合しているポルフィリン環のメソ位に対向するメソ位に少なくともジアリールアミノ基が結合しているポルフィリン錯体が挙げられる。

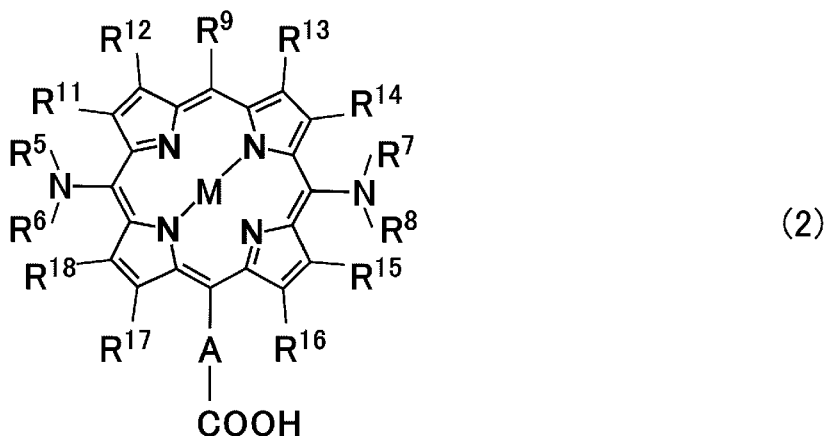
[0017] [化4]



[0018] [式中、Aは置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>は同一または異なって置換基を有していてもよいアリール基を示す。R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>は同一または異なってジアリールアミノ基（アリール環は置換基を有していてもよい）、カルボキシアリール基（アリール環は置換基を有していてもよい）、置換基を有していてもよいアリール基、アリールエチニル基（アリール環は置換基を有していてもよい）のいずれかを示す。R<sup>11</sup>~R<sup>18</sup>は同一または異なって水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、アリールエチニル基（アリール環は置換基を有していてもよい）、ハロゲン原子のいずれかを示す。Mは金属原子を示す。]

[0019] 本発明のポルフィリン錯体の別な具体例としては、下記の一般式（2）で表される、カルボキシアリール基が結合しているポルフィリン環のメソ位に隣接する2箇所のメソ位にジアリールアミノ基が結合しているポルフィリン錯体が挙げられる。

[0020] [化5]



[0021] [式中、A, R<sup>11</sup>~R<sup>18</sup>, Mは前記と同義である。R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>は同一または異なって置換基を有していてもよいアリール基を示す。R<sup>9</sup>は置換基を有していてもよいアリール基またはアリールエチニル基（アリール環は置換基を有していてもよい）を示す。]

[0022] 上記の一般式（1）で表されるポルフィリン錯体および一般式（2）で表されるポルフィリン錯体において、Aにおけるアリーレン基としては、フェ



ニレン基やナフチレン基などが挙げられる。R<sup>1</sup>~R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup>~R<sup>18</sup>におけるアリール基、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>におけるジアリールアミノ基のアリール部、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>におけるカルボキシアリール基のアリール部、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup>~R<sup>18</sup>におけるアリールエチニル基のアリール部としては、フェニル基やナフチル基などが挙げられる。R<sup>11</sup>~R<sup>18</sup>におけるアルキル基としては、例えば炭素数1~20の直鎖状や分枝鎖状や環状のもの、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられる。R<sup>11</sup>~R<sup>18</sup>におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

[0023] Aにおけるアリーレン基が有していてもよい置換基、R<sup>1</sup>~R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup>~R<sup>18</sup>におけるアリール基が有していてもよい置換基、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>におけるジアリールアミノ基のアリール部が有していてもよい置換基、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>におけるカルボキシアリール基のアリール部が有していてもよい置換基、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup>~R<sup>18</sup>におけるアリールエチニル基のアリール部が有していてもよい置換基、R<sup>11</sup>~R<sup>18</sup>におけるアルキル基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基、モノ低級アルキルアミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、低級アルキルカルボニル基、低級アルコキシカルボニル基、低級アルコキシ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、カルバモイル基、低級アルキルカルバモイル基、低級アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、低級アルコキシスルホニル基、スルファモイル基、低級アルキルスルファモイル基、スルファニル基、スルフィノ基、スルホ基、ジ低級アルキルホスホリル基、ジアリールホスホリル基、ジ低級アルコキシホスホリル基、ジアミノホスホリル基、これらの置換基を有していてもよい例えば炭素数1~20の直鎖状や分枝鎖状や環状のアルキル基、これらの置換基を有していてもよいアリール基やヘテロアリール基などが挙げられる。置換基

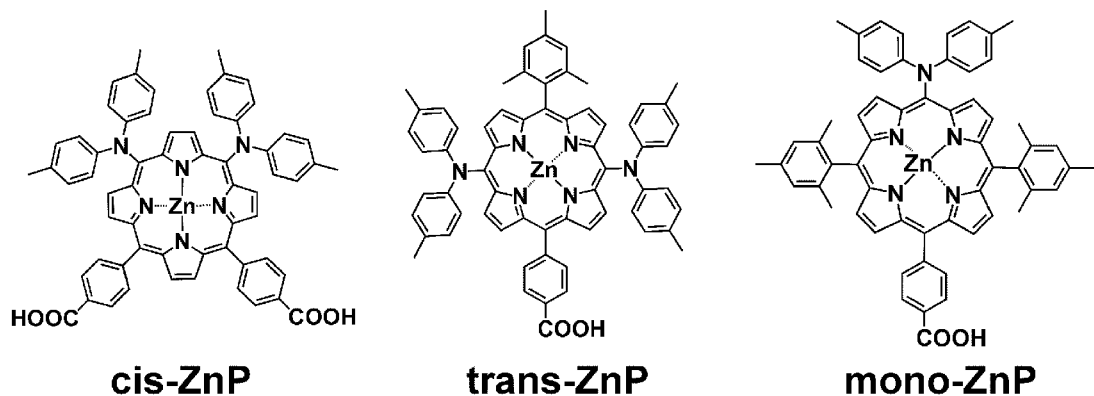
は場合によっては自体公知の保護基で保護された形態であってもよい。低級とは炭素数1～6を意味する。なお、置換基の数は、通常1～3である。置換基の数が2以上の場合、2以上の置換基は、同じ置換基であってもよいし、異なる置換基であってもよい。

[0024] Mにおける金属原子としては、ポルフィリン環に配位することができるものであれば特段限定されるものではないが、好適にはZn, Cu, Ti, Ni, Fe, Mgなどが挙げられる。

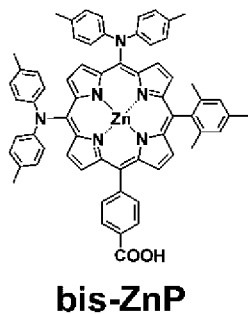
[0025] 上記の一般式(1)で表されるポルフィリン錯体の具体例としては、下記の化学構造式で示される5, 10-ビス(4-カルボキシフェニル)-15, 20-ビス[N, N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ]ポルフィリナト亜鉛(II)(略称:cis-ZnP)や5-(4-カルボキシフェニル)-10, 20-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-15[N, N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ]ポルフィリナト亜鉛(II)(略称:mono-ZnP)や5-(4-カルボキシフェニル)-10-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-15, 20-[N, N-(4-メチルフェニル)アミノ]ポルフィリナト亜鉛(II)(略称:bis-ZnP)などが挙げられる。また、上記の一般式(2)で表されるポルフィリン錯体の具体例としては、下記の化学構造式で示される5-(4-カルボキシフェニル)-10, 20-ビス[N, N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ]-15-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II)(略称:trans-ZnP)などが挙げられる。cis-ZnPとtrans-ZnPとbis-ZnPはポルフィリン環にジアリールアミノ基が2個結合している化合物であり、mono-ZnPはポルフィリン環にジアリールアミノ基が1個結合している化合物である。これらの化合物は、メソ位にカルボキシアリール基を有するポルフィリン骨格の形成(必要であれば例えばTaniguchi, S. et al. Tetrahedron 2001, 57, 2103、Cozzi, P. G. et al. ChemSusChem 2009, 2, 218、Lee, C.-H. et al. Tetrah

edron. Lett. 2000, 41, 4609などを参照のこと)、ポルフィリン環への金属原子の配位による錯体化、ヨードベンゼンジアセタート (PIDA) などの3価のヨウ素反応剤と塩化金酸のナトリウム塩などを用いたアミン化合物のポルフィリン環のメソ位への導入 (必要であれば例えば Shen, D.-M. et al. J. Org. Chem. 2009, 74, 206などを参照のこと) を経て合成することができる。

[0026] [化6]



[0027] [化7]



[0028] 本発明のポルフィリン錯体は、例えば、色素増感太陽電池における透明電極の表面に形成した金属酸化物の粒子からなる多孔質層の個々の金属酸化物の粒子の表面に吸着させて用いられる増感色素として利用することができる。通常、色素増感太陽電池は、例えば、増感色素を吸着させた多孔質層を表面に形成した透明電極、透明電極に対向する対極、透明電極と対極との間に位置する電解質から構成される。透明電極としては、ガラス基板の表面にフッ素ドープ酸化スズ (FTO) の薄膜を形成したもの (FTOガラス) など

が挙げられる。透明電極の表面に形成される多孔質層を構成する金属酸化物の粒子としては、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ などのナノ～サブミクロン粒子が挙げられる。対極としては、表面に白金の薄膜を形成したFTOガラスなどが挙げられる。電解質としては、ヨウ素、ヨウ化リチウム、4-tert-ブチルピリジン、2,3-ジメチル-1-プロピルイミダゾリウムイオダイドのアセトニトリル溶液などが挙げられる。このように構成される色素増感太陽電池は、透明電極を通過した入射光によって増感色素が励起されることで、金属酸化物の粒子の表面に電子が注入される。注入された電子は透明電極に集電される一方、電子を失った増感色素は電解質から電子を受け取り、電解質は対極から電子を受け取り、対極は外部負荷を經由して透明電極から電子を受け取る。このような電子の授受のサイクルが繰り返されることで光エネルギーが電気エネルギーに変換され、電池として機能することは当業者に周知の通りである。

### 実施例

[0029] 以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明は以下の記載に限定して解釈されるものではない。

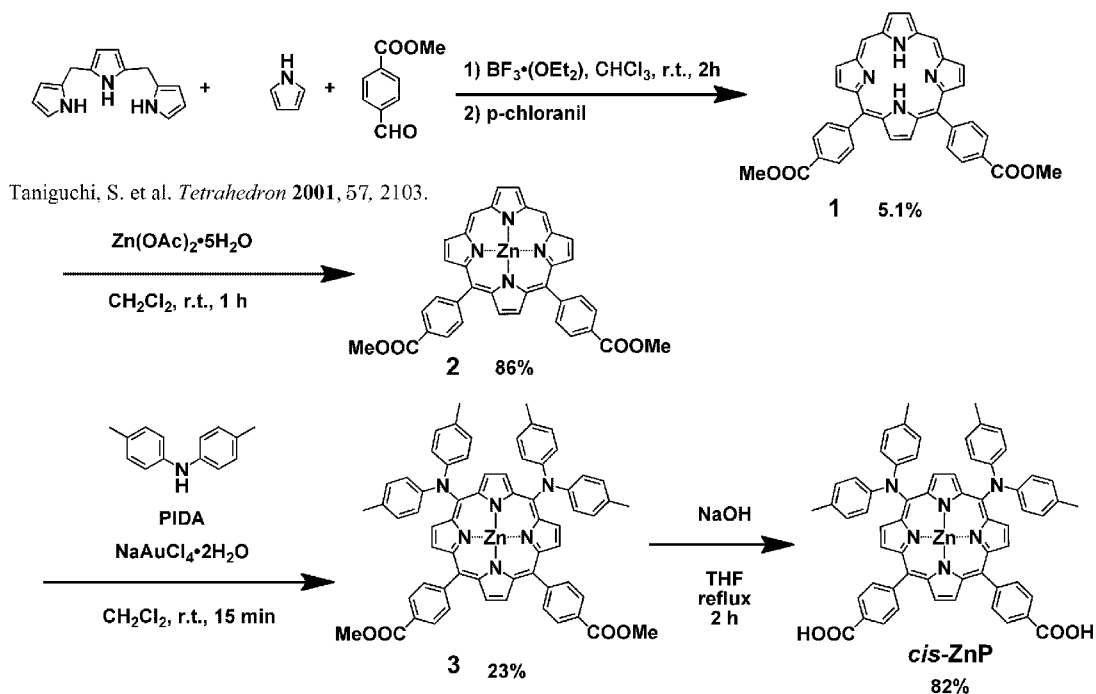
[0030] 実施例1：本発明のポルフィリン錯体の合成その1（cis-ZnPの合成）

下記の方法に従って合成した。

[0031]

[化8]

## 合成 1: cis-ZnP



PIDA = Phenyliodine diacetate = Iodobenzene diacetate

Shen, D.-M. et al. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 206.

[0032] (A) 5, 10-ビス(4-メトキシカルボキシフェニル)ポルフィリン (1) の合成

窒素導入管、還流管を取り付けた2L三つ口フラスコに、クロロホルム2Lを加え、室温下25分間窒素バブリングを行った。窒素置換後、トリピラン (1.444 g, 6.41 mmol)、4-ホルミル安息香酸メチル (2.226 g, 13.6 mmol)、ピロール (4.4 g, 66 mmol)、および三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体 (0.4 mL) を加えた。窒素雰囲気下、室温にて2時間攪拌した後、p-クロランニル (1.65 g, 6.72 mmol) を加えてさらに2時間攪拌した。トリエチルアミン (2 mL) を加えて反応をクエンチした後に、反応液をアルミナろ過し、ろ液を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラム (ジクロロメタン) で精製した。得られた粗生成物をジクロロメタン/メタノールで再沈殿することで、紫色固体の化合物1 (182.3 mg, 0.315 mmol) を収率5.1%で得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10.32 (s, 2H, meso-H), 9.44 (s, 2H, β-pyrr

olic), 9.35 (d,  $J = 4.3$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.96 (d,  $J = 4.3$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.87 (s, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.45 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, p phenyl H), 8.30 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, phenyl H), 4.12 (s, 6H, methyl H), -3.39 (br, 2H, inner H);

FAB-HRMS  $m/z$  calcd for  $C_{36}H_{26}N_4O_4$ : 578.1954, found: 578.1952;

FT-IR(KBr)  $\nu_{max}$  3315, 2950, 1715, 1604, 1434, 1405, 1271, 1100, 956, 855, 736  $cm^{-1}$ .

[0033] (B) 5, 10-ビス(4-メトキシカルボキシフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II)(2)の合成

100 mLナスフラスコに、1 (182.3 mg, 0.315 mmol)、ジクロロメタン30 mLを加え、室温で攪拌した。その後、酢酸亜鉛の飽和メタノール溶液1 mLを加え、1時間攪拌した。反応液をシリカゲルろ過(ジクロロメタン)し、ろ液を減圧濃縮した。得られた粗生成物をジクロロメタン/メタノールで再沈殿することで、紫色固体の化合物2 (174.3 mg, 0.272 mmol)を収率86%で得た。

$^1H$  NMR (400 Hz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  10.23 (s, 2H, meso-H), 9.46 (s, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.41 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.05 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.97 (s, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.45 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, p phenyl H), 8.32 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, phenyl H), 4.12 (s, 6H, methyl H);

FAB-HRMS  $m/z$  calcd for  $C_{36}H_{24}N_4O_4Zn$ : 640.1089, found: 640.1086;

FT-IR(KBr)  $\nu_{max}$  3422, 3031, 2948, 1719, 1606, 1435, 1275, 1110, 993, 759  $cm^{-1}$ .

[0034] (C) 5, 10-ビス(4-メトキシカルボキシフェニル)-15, 20-ビス[N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ]ポルフィリナト亜鉛(II)(3)の合成

100 mLナスフラスコに、2 (174.3 mg, 0.272 mmol)、ヨードベンゼンジアセタート (67.6 mg, 0.210 mmol)、テトラクロロ金(III)酸ナトリウム二水和物 (166.8 mg, 0.419 mmol)、p,p'-ジトリルアミン (267.8 mg, 1.357 m

mol) および、ジクロロメタン10 mLを加え、室温で15分間攪拌した。その後、チオ硫酸ナトリウム飽和水溶液50 mLを加え反応をクエンチさせた。反応液を分液漏斗に移し、蒸留水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去した後に、残渣をシリカゲルカラム（ジクロロメタン）で精製した。得られた粗生成物をジクロロメタン20 mLに溶解させ、酢酸亜鉛の飽和メタノール溶液1 mLを加えて、1時間攪拌した。反応液をシリカゲルろ過（ジクロロメタン）し、ろ液を減圧濃縮した。得られた粗生成物をジクロロメタン/メタノールで再沈殿することで、緑色固体の化合物3（65.6 mg, 0.0635 mmol）を収率23%で得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.27 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.24 (s, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.73 (s, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.70 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.37 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, aryl H), 8.20 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, aryl H), 7.17 (d,  $J = 8.3$  Hz, 8H, tolyl H), 6.97 (d,  $J = 8.3$  Hz, 8H, tolyl H), 4.09 (s, 6H, methyl H), 2.23 (s, 12H, methyl H);  
FAB-HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{64}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$ : 1030.3185, found: 1030.3143;  
FT-IR(KBr)  $\nu_{\text{max}}$  3428, 3025, 2949, 1724, 1700, 1606, 1505, 1271, 1100, 795  $\text{cm}^{-1}$ .

[0035] (D) 5, 10-ビス（4-カルボキシフェニル）-15, 20-ビス [N, N-ビス（4-メチルフェニル）アミノ] ポルフィリナト亜鉛（II）（*cis*-ZnP）の合成

100 mLナスフラスコに、3（10.3 mg, 0.0100 mmol）、テトラヒドロフラン10 mLを加えて溶解させた後、5M水酸化ナトリウム水溶液1 mLを加え、12時間還流した。反応液を室温まで冷却した後、1M塩酸5 mLとジクロロメタン20 mLを加えた。有機層を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、ろ過し、ろ液を減圧蒸留で濃縮した。得られた粗生成物をジクロロメタン/ヘキサンで再沈殿することで、緑色固体の化合物*cis*-ZnP（8.9 mg, 0.0089 mmol）を収率89%で得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.30 (d,  $J = 4.4$  Hz, 4H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.25

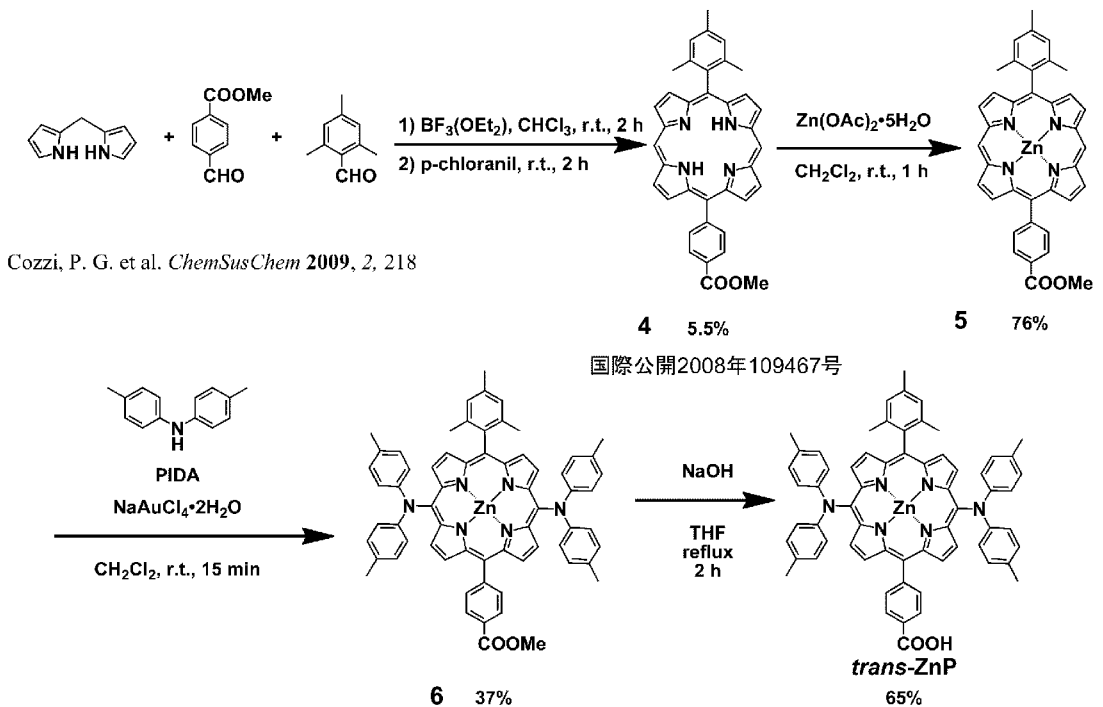
(s, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.75 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.73 (s, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.47 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, aryl H), 8.27 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, aryl H), 7.18 (d,  $J = 8.8$  Hz, 8H, tolyl H), 6.98 (d,  $J = 8.8$  Hz, 8H, tolylH), 2.24 (s, 12H, methyl H);  
 FAB-HRMS  $m/z$  calcd for  $C_{62}H_{46}N_6O_4Zn$ : 1002.2872, found: 1002.2867;  
 FT-IR(KBr)  $\nu_{max}$  3420, 2923, 2848, 1723, 1700, 1607, 1507, 1339, 1272, 1112, 1000, 795, 667  $cm^{-1}$ .

[0036] 実施例 2 : 本発明のポルフィリン錯体の合成その 2 ( *trans*-ZnP の合成)

下記の方法に従って合成した。

[0037] [化9]

合成 2: *trans*-ZnP



PIDA = Phenyliodine diacetate = Iodobenzene diacetate  
 Shen, D.-M. et al. *J. Org. Chem.* 2009, 74, 206.

[0038] (A) 5-(4-メトキシカルボキシフェニル)-15-(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリン(4)の合成

窒素導入管、還流管を取り付けた2L三つ口フラスコに、クロロホルム2Lを



加え、室温下1時間窒素バブリングを行った。窒素置換後、ジピロメタン (3.569 g, 24.6 mmol)、2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド (2.0 g, 13 mmol)、4-ホルミル安息香酸メチル (2.024 g, 12.3 mmol)、および三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体 (0.4 mL) を加え、窒素雰囲気下、室温にて2時間攪拌した。さらにp-クロロニル (1.21 g, 4.92 mmol) を加えて2時間攪拌した。トリエチルアミン2 mLを加えて反応をクエンチした後、反応液をアルミナろ過し、ろ液を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラム (ジクロロメタン/ヘキサン=1:1) で精製した。得られた粗生成物をジクロロメタン/メタノールで再沈殿することで、紫色固体の化合物4 (382.2 mg, 0.679 mmol) を収率5.5%で得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.28 (s, 2H, meso-H), 9.40 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.34 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.01 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.90 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.48 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, phenyl H), 8.35 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, phenyl H), 7.32 (s, 2H, phenyl H), 4.14 (s, 3H, methyl H), 2.66 (s, 3H, methyl H), 1.85 (s, 6H, methyl H), -3.10 (s, 2H, inner H);

FAB-HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$ : 562.2369, found: 562.2362;

FT-IR(KBr)  $\nu_{\text{max}}$  3280, 3099, 2952, 2916, 1726, 1607, 1436, 1277, 1113, 955, 856, 783, 753, 690  $\text{cm}^{-1}$ .

[0039] (B) 5-(4-メトキシカルボキシフェニル)-15-(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II)(5)の合成

200 mLナスフラスコに、4 (382.2 mg, 0.679 mmol)、ジクロロメタン50 mLを加え、室温で攪拌した。その後、酢酸亜鉛の飽和メタノール溶液5 mLを加え、1時間攪拌した。反応液をシリカゲルろ過 (ジクロロメタン) し、ろ液を減圧濃縮した。得られた粗生成物をジクロロメタン/メタノールで再沈殿することで、紫色固体の化合物5 (321.4 mg, 0.513 mmol) を収率76%で得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.31 (s, 2H, meso-H), 9.46 (d,  $J = 4.4$  Hz,

2H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.41 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.08 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.99 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.45 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, phenyl H), 8.35 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, phenyl H), 7.33 (s, 2H, phenyl H), 4.14 (s, 3H, methyl H), 2.67 (s, 3H, methyl H), 1.83 (s, 6H, methyl H);

FAB-HRMS  $m/z$  calcd for  $C_{37}H_{28}N_4O_2Zn$ : 624.1504, found: 624.1499;

FT-IR(KBr)  $\nu_{max}$  3086, 2974, 2950, 2911, 1685, 1607, 1435, 1281, 1063, 996, 854, 789  $cm^{-1}$ .

[0040] (C) 5-(4-メトキシカルボキシフェニル)-10,20-ビス[N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ]-15-(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II)(6)の合成

100 mLナスフラスコに、5 (321.4 mg, 0.513 mmol)、ヨードベンゼンジアセタート (160.2 mg, 0.497 mmol)、テトラクロロ金(III)酸ナトリウム二水和物 (287.3 mg, 0.722 mmol)、*p,p'*-ジトリルアミン (498.5 mg, 2.53 mmol) および、ジクロロメタン20 mLを加え、室温で15分間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム飽和水溶液50 mLを加え反応をクエンチさせた後、反応液を分液漏斗に移し、蒸留水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去した後に、残渣をシリカゲルカラム (ジクロロメタン:ヘキサン=1:1) で精製した。得られた粗生成物をジクロロメタン/メタノールで再沈殿することで、緑色固体の化合物6 (193.3 mg, 0.190 mmol) を収率37%で得た。

$^1H$  NMR (400 Hz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  9.25 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.20 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.67 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.59 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.34 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, aryl H), 8.19 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, aryl H), 7.27 (s, 2H, phenyl H), 7.17 (d,  $J = 8.3$  Hz, 8H, tolyl H), 6.97 (d,  $J = 8.3$  Hz, 8H, tolyl H), 4.08 (s, 3H, methyl H), 2.58 (s, 3H, methyl H), 2.23 (s, 12H, methyl H), 1.81 (s, 6H, methyl H);

FAB-HRMS  $m/z$  calcd for  $C_{65}H_{54}N_6O_2Zn$ : 1014.3600, found: 1014.3578;

FT-IR(KBr)  $\nu_{\max}$  3419, 2920, 2837, 1726, 1700, 1700, 1607, 1505, 1436, 1335, 1294, 999, 797  $\text{cm}^{-1}$ .

[0041] (D) 5-(4-カルボキシフェニル)-10,20-ビス[N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ]-15-(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II) (trans-ZnP)の合成

100 mLナスフラスコに、6 (193.3 mg, 0.190 mmol)、テトラヒドロフラン 20 mLを加え溶解させた後、5M水酸化ナトリウム水溶液5 mLを加え、6時間還流した。反応液を室温まで冷却した後、0.3M塩酸100 mLとジクロロメタン100 mLを加えた。有機層を水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥させた。減圧蒸留で溶媒を留去した後、得られた粗生成物をジクロロメタン/ヘキサンで再沈殿することで、緑色固体の化合物trans-ZnP (123.7 mg, 0.123 mmol)を収率65%で得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.26 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.20 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.69 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.60 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.41 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H, aryl H), 8.22 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H, aryl H), 7.27 (s, 2H, phenyl H), 7.17 (d,  $J = 8.3$  Hz, 8H, tolyl H), 6.97 (d,  $J = 8.3$  Hz, 8H, tolyl H), 2.58 (s, 3H, methyl H), 2.23 (s, 12H, methyl H), 1.81 (s, 6H, methyl H);

FAB-HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{64}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ : 1000.3443, found: 1000.3431;

FT-IR(KBr)  $\nu_{\max}$  3022, 2914, 2858, 1739, 1684, 1607, 1507, 1334, 1294, 998, 798  $\text{cm}^{-1}$ .

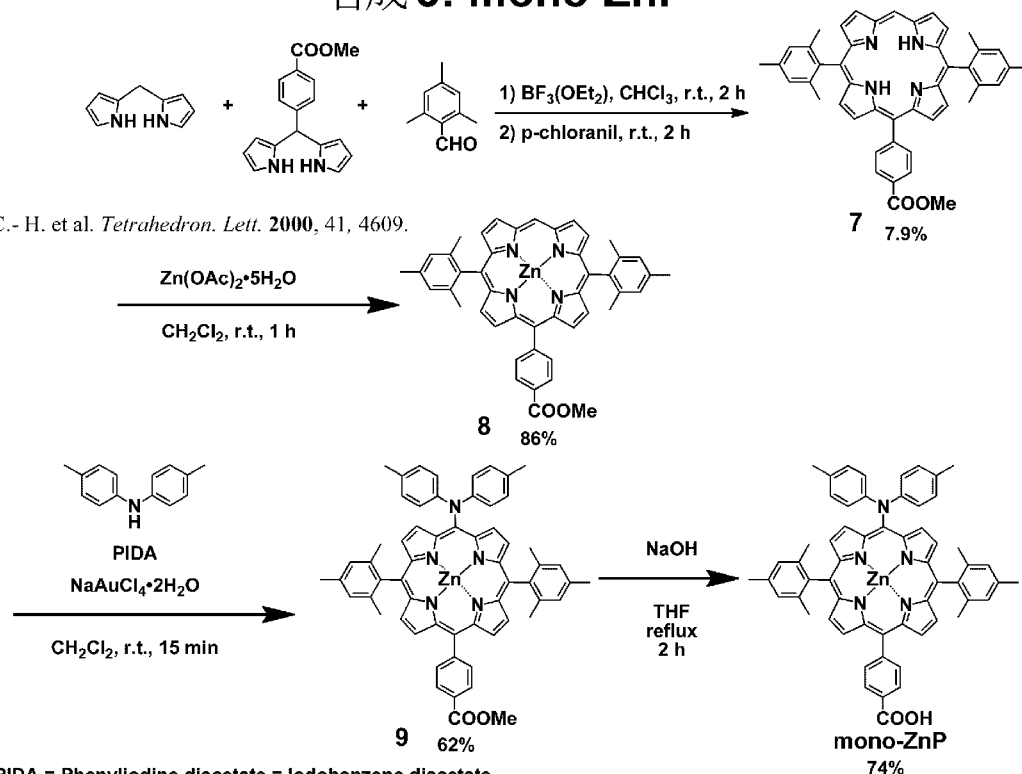
[0042] 実施例3: 本発明のポルフィリン錯体の合成その3 (mono-ZnPの合成)

下記の方法に従って合成した。

[0043]

[化10]

## 合成 3: mono-ZnP



[0044] (A) 5-(4-メトキシカルボキシフェニル)-10,20-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリン(7)の合成

窒素導入管、還流管を取り付けた2L三口フラスコに、クロロホルム1.4 Lを加え、室温下1時間窒素バブリングを行った。その後、ジピロメタン(227.1 mg, 1.90 mmol)、4-メトキシカルボキシルフェニルジピロメタン(507.4 mg, 1.81 mmol)、2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド(0.58 g, 3.9 mmol)、および三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体(0.2 ml)を加え、窒素雰囲気下、室温にて2時間攪拌した。さらにp-クロラニル(0.61 g, 2.5 mmol)を加えて2時間攪拌した。トリエチルアミン1 mLを加えて反応をクエンチした後に、反応液をアルミナろ過し、ろ液を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラム(ジクロロメタン/ヘキサン=1:1)で精製した。得られた粗生成物をジクロロメタン/メタノールで再沈殿することで、紫色固体の化合物7(97.8 mg, 0.144 mmol)を収率7.9%で得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.14 (s, 2H, *meso*-H), 9.28 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.83 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.76 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.74 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.42 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H, phenyl H), 8.31 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H, phenyl H), 7.30 (s, 4H, phenyl H), 4.10 (s, 3H, methyl H), 2.64 (s, 6H, methyl H), 1.84 (s, 12H, methyl H), -2.91 (s, 2H, inner H);

FAB-HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_2$ : 680.3151, found: 680.3156;

FT-IR(KBr)  $\nu_{\text{max}}$  3314, 2917, 1724, 1275, 1101, 966, 798, 677  $\text{cm}^{-1}$ .

- [0045] (B) 5-(4-メトキシカルボキシフェニル)-10,20-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II)(8)の合成  
100 mLナスフラスコに、7 (97.8 mg, 0.144 mmol)、ジクロロメタン50 mLを加え、室温で攪拌した。その後、酢酸亜鉛の飽和メタノール溶液3 mLを加え、1時間攪拌した。反応液をシリカゲルろ過(ジクロロメタン)し、ろ液を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラム(ジクロロメタン/ヘキサン=2:1)で精製した。得られた粗生成物をジクロロメタン/メタノールで再沈殿することで、紫色固体の化合物8 (87.5 mg, 0.118 mmol)を収率82%で得た。  
 $^1\text{H NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.19 (s, 2H, *meso*-H), 9.35 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.92 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.85 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.82 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.41 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H, phenyl H), 8.32 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H, phenyl H), 7.30 (s, 4H, phenyl H), 4.10 (s, 3H, methyl H), 2.65 (s, 6H, methyl H), 1.82 (s, 12H, methyl H);  
FAB-HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ : 742.2295, found: 742.2285;  
FT-IR(KBr)  $\nu_{\text{max}}$  3430, 2947, 2915, 1725, 1700, 1607, 1437, 1274, 996, 795, 722  $\text{cm}^{-1}$ .

- [0046] (C) 5-(4-メトキシカルボキシフェニル)-10,20-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-15-[N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ]ポルフィリナト亜鉛(II)(9)の合成

100 mLナスフラスコに、8 (87.5 mg, 0.118 mmol)、ヨードベンゼンジアセタート (41.5 mg, 0.129 mmol)、テトラクロロ金(III)酸ナトリウム二水和物 (77.0 mg, 0.194 mmol)、p,p'-ジトリルアミン (69.8 mg, 0.354 mmol) および、ジクロロメタン5 mLを加え、室温で10分間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム飽和水溶液50 mLを加え反応をクエンチした後、反応液を分液漏斗に移し、蒸留水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を留去した。得られた残渣をジクロロメタン20 mLに溶解させ、酢酸亜鉛の飽和メタノール溶液1 mLを加えて、1時間攪拌した。反応液をシリカゲルろ過 (ジクロロメタン) し、ろ液を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラム (ジクロロメタン:ヘキサン=2:1) で精製した。得られた粗生成物をジクロロメタン/メタノールで再沈殿することで、緑色固体の化合物9 (68.9 mg, 0.0733 mmol) を収率62%で得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.26 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.74 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.71 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.65 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.40 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, aryl H), 8.29 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, aryl H), 7.26 (s, 4H, phenyl H), 7.20 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H, tolyl H), 6.97 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H, tolyl H), 4.10 (s, 3H, methyl H), 2.60 (s, 6H, methyl H), 2.24 (s, 6H, methyl H), 1.81 (s, 12H, methyl H);

FAB-HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{60}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_2\text{Zn}$ : 937.3334, found: 937.3320;

FT-IR(KBr)  $\nu_{\text{max}}$  2948, 2919, 1726, 1700, 1607, 1506, 1269, 999, 798, 719  $\text{cm}^{-1}$ .

[0047] (D) 5-(4-カルボキシフェニル)-10,20-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-15-[N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ]ポルフィリナト亜鉛(II) (mono-ZnP) の合成

100 mLナスフラスコに、9 (68.9 mg, 0.0733 mmol)、テトラヒドロフラン30 mLを加えて溶解させた後、5M水酸化ナトリウム水溶液1 mLを加え、12時間還流した。反応液を室温まで冷却した後、1M塩酸を5 mLとジクロロメタン30

mLを加えた。有機層を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、ろ過し、減圧蒸留で溶媒を留去した。得られた粗生成物をメタノール+アセトン/水で再沈殿することで、緑色固体の化合物mono-ZnP (50.2 mg, 0.0544 mmol) を収率74%で得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.27 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.76 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.73 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.65 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.48 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, aryl H), 8.33 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, aryl H), 7.26 (s, 4H, phenyl H), 7.21 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H, tolyl H), 6.98 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H, tolyl H), 2.61 (s, 6H, methyl H), 2.24 (s, 6H, methyl H), 1.82 (s, 12H, methyl H);

FAB-HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{59}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_2\text{Zn}$ : 923.3178, found: 923.3145;

FT-IR(KBr)  $\nu_{\text{max}}$  3422, 2919, 2855, 1734, 1695, 1606, 1505, 1336, 1265, 999, 810, 719  $\text{cm}^{-1}$ .

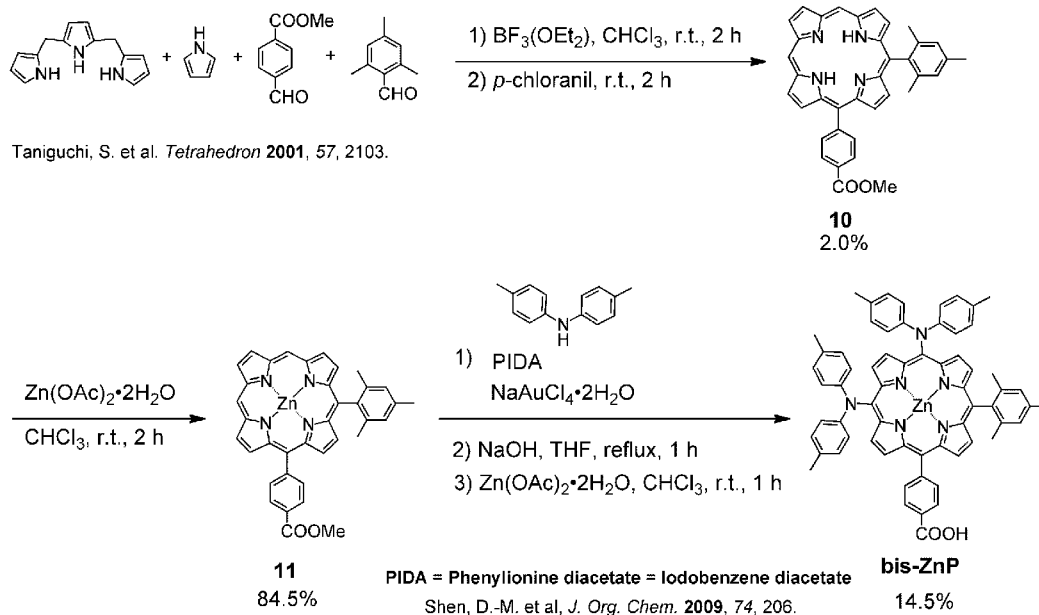
[0048] 実施例 4 : 本発明のポルフィリン錯体の合成その 4 (bis-ZnPの合成)

下記の方法に従って合成した。

[0049]

[化11]

## 合成4 : bis-ZnP



[0050] (A) 5-(4-メトキシカルボキシフェニル)-10-(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリン(10)の合成

窒素導入管、還流管を取り付けた2L三つ口フラスコに、クロロホルム2Lを加え、室温下20分間窒素バブリングを行なった。窒素置換、遮光後、トリピラン(2.14 g, 9.50 mmol)、4-ホルミル安息香酸メチル(1.746 g, 0.64 mmol)、2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド(1.576 g, 10.63 mmol)、ピロール(0.75 g, 11.18 mmol)、および三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体(0.5 mL)を加えて1時間30分撹拌した。さらにp-クロラニル(3.32 g, 13.5 mmol)を加えて1時間30分撹拌した。反応液をアルミナろ過し、ろ液を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラム(ジクロロメタン/ヘキサン=1:1から4:1に傾斜)で精製した。そして紫色固体の化合物10(108.8 mg, 0.193 mmol)を収率2.0%で得た。

$^1\text{H NMR}$ (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.25 (s, 1H, meso-H), 10.22 (s, 1H, meso-H), 9.46 (s, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.37 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.31 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.97 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic)



rolic), 8.88 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.82 (d,  $J = 4.9$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.80 (d,  $J = 4.9$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.45 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H, phenyl), 8.33 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H, phenyl), 7.30 (s, 2H, phenyl), 4.12 (s, 3H, methyl), 2.65 (s, 3H, methyl), 1.82 (s, 6H, methyl), -3.28 (s, 2H, innerH);

HRMS  $m/z$  calcd for  $C_{37}H_{31}N_4O_2[M + H]^+$ : 563.2442, found 563.2417;

FT-IR(KBr)  $\nu_{\max}$  3400, 2964, 2555, 1803, 1720, 1674, 1607, 1436, 1292, 1108, 1066, 997, 848, 793  $cm^{-1}$ .

[0051] (B) 5-(4-メトキシカルボキシフェニル)-10-(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II)(11)の合成

100 mLナスフラスコに10 (100.1 mg, 0.178 mmol)、クロロホルム20 mLを加えた。さらに酢酸亜鉛二水和物(254 mg, 1.16 mmol)をメタノール2 mLに溶かし、フラスコに加え、室温で2時間攪拌した。反応液をシリカゲルろ過(クロロホルム)し、ろ液を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラム(ジクロロメタン/ヘキサン=3:2から2:1に傾斜)で精製した。そして紫色固体の化合物11(94.2 mg, 0.151 mmol)を収率84.5%で得た。

$^1H$  NMR(400 Hz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  9.97 (s, 1H, meso-H), 9.75 (s, 1H, meso-H), 9.33 (d,  $J = 4.9$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.14 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.06 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.98 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.97 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.90 (m, 3H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.31 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H, phenyl), 8.28 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H, phenyl), 7.31 (s, 2H, phenyl), 3.97 (s, 3H, methyl), 2.65 (s, 3H, methyl), 1.86 (s, 6H, methyl);

HRMS  $m/z$  calcd for  $C_{37}H_{28}N_4O_2Zn$ : 624.1498, found 634.1474;

FT-IR(KBr)  $\nu_{\max}$  3309, 2951, 1717, 1604, 1407, 1281, 1111, 948, 851, 798  $cm^{-1}$ .

[0052] (C) 5-(4-カルボキシフェニル)-10-(2,4,6-トリメチルフェニル)-15,20-[N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ]

## ポルフィリナト亜鉛 (I I) (bis-ZnP) の合成

50 mLナスフラスコに、11 (82.2 mg, 0.131 mmol)、ヨードベンゼンジアセタート (45.0 mg, 0.134 mmol)、テトラクロロ金 (III) 酸ナトリウム二水和物 (95.0 mg, 0.239 mmol)、p,p'-ジトリルアミン (127.9 mg, 0.648 mmol) および、ジクロロメタン 10 mLを加え、室温で15分間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム飽和水溶液 20 mLを加え反応をクエンチした後、蒸留水で3回分液した。その後、硫酸ナトリウムで脱水し、減圧濃縮し、真空乾燥させた。次に、50 mLナスフラスコに混合物を入れ、テトラヒドロフラン 10 mLに溶かし、2M水酸化ナトリウム水溶液 5 mLを加え1時間還流した。反応液を室温まで冷却後、1M塩酸を10 mLとジクロロメタン 30 mLを加え、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液、蒸留水 (2回) の順に分液した。更に硫酸ナトリウムで脱水し、減圧濃縮し、真空乾燥させた。その後、50 mLナスフラスコに混合物、クロロホルム 20 mLを加えた。さらに酢酸亜鉛二水和物 (212 mg, 0.97 mmol) をメタノール 2 mLに溶かし、フラスコに加え、室温で1時間攪拌した。反応液をシリカゲルカラム (ジクロロメタン/酢酸エチル = 2 : 1) で精製した。そして緑色固体の化合物bis-ZnP (19.0 mg, 0.019 mmol) を収率14.5%で得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.26 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.22 (s, 2H,  $\beta$ -pyrrolic), 9.20 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.70 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.69 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.66 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -pyrrolic), 8.43 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, phenyl), 8.26 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, phenyl), 7.23 (s, 2H, phenyl), 7.18 (d,  $J = 5.4$  Hz, 4H, tolyl), 7.16 (d,  $J = 5.4$  Hz, 4H, tolyl), 6.98 (d,  $J = 3.4$  Hz, 4H, tolyl), 6.96 (d,  $J = 3.4$  Hz, 4H, tolyl), 2.60 (s, 3H, methyl), 2.23 (s, 12H, methyl), 1.81 (s, 6H, methyl);

HRMS  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{64}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ : 1000.3438, found 1000.3406;

FT-IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  3400, 2923, 2854, 1700, 1609, 1507, 1337, 1295, 1267, 1065, 998, 796  $\text{cm}^{-1}$ .

[0053] 実施例 5 : 本発明のポルフィリン錯体の光吸収特性の評価

c i s - Z n P , t r a n s - Z n P , m o n o - Z n P のそれぞれの塩化メチレン溶液にて評価した結果を図 1 に示す。また、b i s - Z n P の塩化メチレン溶液にて評価した結果を図 2 に示す。なお、図 1 と図 2 には比較例として Z n P の塩化メチレン溶液にて評価した結果をあわせて示す。図 1 と図 2 から明らかなように、ポルフィリン環のメソ位にジアリールアミノ基を導入することで、光吸収はよりブロードになって長波長側にシフトし、光捕集特性が改善すること、その効果はジアリールアミノ基の導入数が 1 個よりも 2 個の方が大きいことがわかった。

[0054] 実施例 6 : 本発明のポルフィリン錯体のエネルギーダイアグラム

c i s - Z n P , t r a n s - Z n P , m o n o - Z n P のそれぞれのエネルギーダイアグラムを図 3 に示す。また、b i s - Z n P のエネルギーダイアグラムを図 4 に示す。なお、図 3 と図 4 には比較例として Z n P のエネルギーダイアグラムをあわせて示す。図 3 と図 4 から明らかなように、ポルフィリン環のメソ位にジアリールアミノ基を導入することで、HOMO レベルのみが上昇し、HOMO - LUMO ギャップが減少するが、ヨウ素からの電子供与に十分な電位差を保持していること、HOMO レベルの上昇の程度はジアリールアミノ基の導入数が 1 個よりも 2 個の方が大きいことがわかった。

[0055] 実施例 7 : 本発明のポルフィリン錯体を増感色素として用いた色素増感太陽電池の作製とその評価

G r a e t z e l , M . e t a l . C h e m . C o m m u n . 2 0 0 5 , 4 3 5 1 に記載の方法に従って、透明電極の表面に T i O <sub>2</sub> 粒子からなる多孔質層を形成した酸化チタン電極を作製した。透明電極には F T O ガラスを用いた。その表面に形成した多孔質層は、平均粒径が 2 0 n m の T i O <sub>2</sub> 粒子から構成される約 1 2 μ m の層と平均粒径が 4 0 0 n m の T i O <sub>2</sub> 粒子から構成される約 4 μ m の層の積層構造とした。作製した酸化チタン電極を本発明のポルフィリン錯体の 0 . 2 m M のメタノール溶液に浸漬し、個々の T i O <sub>2</sub>

粒子の表面に本発明のポルフィリン錯体を吸着させることで色素修飾酸化チタン電極を得た。この色素修飾酸化チタン電極と、対極としての表面に白金の薄膜を形成したFTOガラスと、電解質としての0.05Mのヨウ素、0.1Mのヨウ化リチウム、0.5Mの4-*t*-ブチルピリジン、0.6Mの2,3-ジメチル-1-プロピルイミダゾリウムイオダイドのアセトニトリル溶液を用い、色素増感太陽電池を作製した。

[0056] 電極面積：0.25 cm<sup>2</sup>、入射光強度：1 sun (AM：1.5, 100 mW cm<sup>-2</sup>, マスクあり) の条件における、*cis*-ZnP, *trans*-ZnP, *mono*-ZnPのそれぞれを用いて作製した色素増感太陽電池と *bis*-ZnPを用いて作製した色素増感太陽電池の電池性能の評価の結果を図5と図6 (電流-電圧曲線)、図7と図8 (作用スペクトル)、図9と図10 (暗時における電流-電圧曲線)、表1に示す。なお、図5~図10と表1には比較例としてZnPを用いて作製した色素増感太陽電池の電池性能の評価の結果をあわせて示す。図5~図10と表1から明らかなように、ポルフィリン環のメソ位にジアリールアミノ基を導入することで、エネルギー変換効率 ( $\eta$ ) が向上すること、その程度は*mono*-ZnPが最も大きいことがわかった。短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) は*cis*-ZnP, *trans*-ZnP, *mono*-ZnP, *bis*-ZnPの全てにおいて光捕集能の改善による向上が認められたが、その程度は*cis*-ZnPと*mono*-ZnPと*bis*-ZnPで大きかった。開放電圧 ( $V_{oc}$ ) は*cis*-ZnPと*trans*-ZnPと*bis*-ZnPはZnPよりも僅かに小さかったが、*mono*-ZnPはZnPよりも有意に大きかった。曲線因子 (FF) は*mono*-ZnPが最も大きかったが、違いに大きな差はなかった。*mono*-ZnPは暗時における逆電子移動による電荷再結合の抑制の程度に優れていた。これらの結果として、*mono*-ZnPが最も高いセル性能を発揮した。

[0057]

[表1]

	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{OC} / \text{V}$	FF	$\eta / \%$
cis-ZnP	13.0	0.64	0.67	5.5
trans-ZnP	10.7	0.64	0.65	4.4
mono-ZnP	13.1	0.72	0.69	6.5
bis-ZnP	13.4	0.63	0.67	5.7
ZnP	9.26	0.66	0.67	4.1

### 産業上の利用可能性

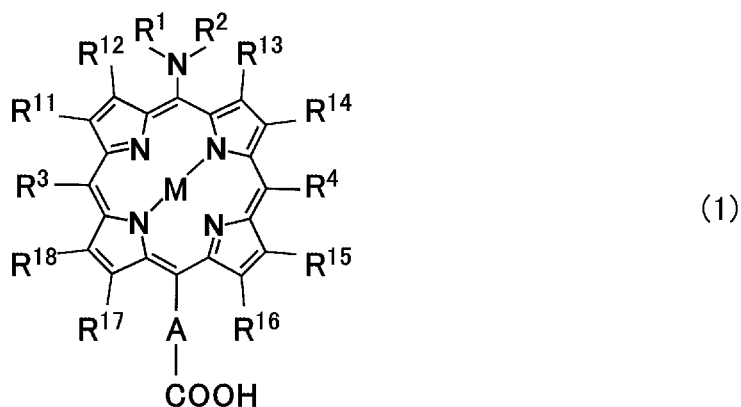
[0058] 本発明は、光捕集特性に優れる新規なポルフィリン錯体、およびこのポルフィリン錯体を増感色素として用いた色素増感太陽電池を提供することができる点において産業上の利用可能性を有する。

## 請求の範囲

[請求項1]  $\beta$ 位に置換基を有していてもよいポルフィリン環の4箇所のメソ位の少なくとも1箇所にカルボキシアリール基（アリール環は置換基を有していてもよい）が結合しており、かつ、その隣接するメソ位と対向するメソ位の少なくとも一方にジアリールアミノ基（アリール環は置換基を有していてもよい）が結合しているポルフィリン誘導体と金属原子とからなるポルフィリン錯体。

[請求項2] 下記的一般式（1）で表される請求項1記載のポルフィリン錯体。

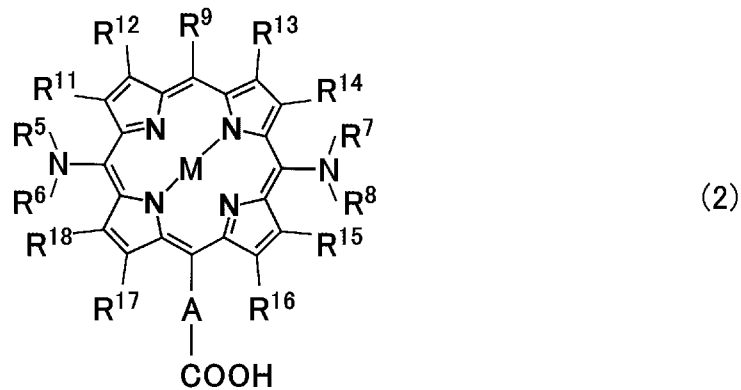
[化1]



[式中、Aは置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>は同一または異なって置換基を有していてもよいアリール基を示す。R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>は同一または異なってジアリールアミノ基（アリール環は置換基を有していてもよい）、カルボキシアリール基（アリール環は置換基を有していてもよい）、置換基を有していてもよいアリール基、アリーレンエチニル基（アリール環は置換基を有していてもよい）のいずれかを示す。R<sup>11</sup>~R<sup>18</sup>は同一または異なって水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、アリーレンエチニル基（アリール環は置換基を有していてもよい）、ハロゲン原子のいずれかを示す。Mは金属原子を示す。]

[請求項3] 下記的一般式（2）で表される請求項1記載のポルフィリン錯体。

[化2]

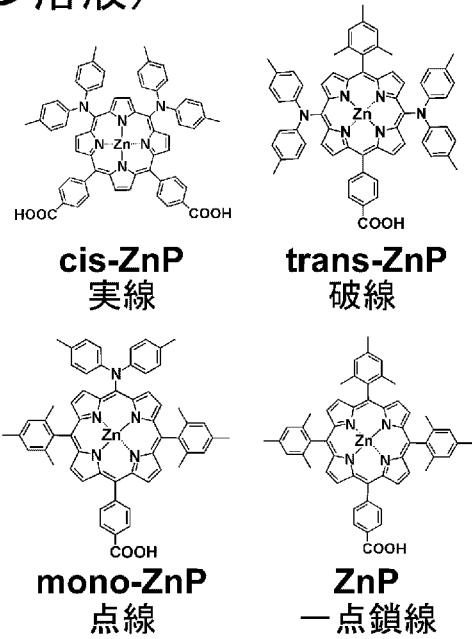
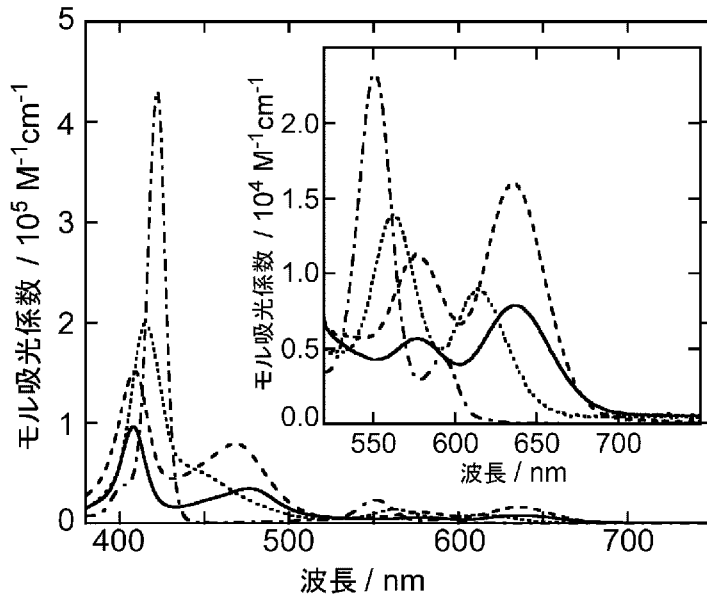


[式中、A, R<sup>11</sup>~R<sup>18</sup>, Mは前記と同義である。R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>は同一または異なって置換基を有していてもよいアリール基を示す。R<sup>9</sup>は置換基を有していてもよいアリール基またはアリールエチニル基（アリール環は置換基を有していてもよい）を示す。]

- [請求項4] ジアリールアミノ基の結合数が2個以上である請求項1記載のポルフィリン錯体。
- [請求項5] 金属原子がZn, Cu, Ti, Ni, Fe, Mgのいずれかである請求項1記載のポルフィリン錯体。
- [請求項6] 請求項1記載のポルフィリン錯体を増感色素として金属酸化物の粒子に吸着させてなる多孔質層を表面に形成した透明電極を含む色素増感太陽電池。

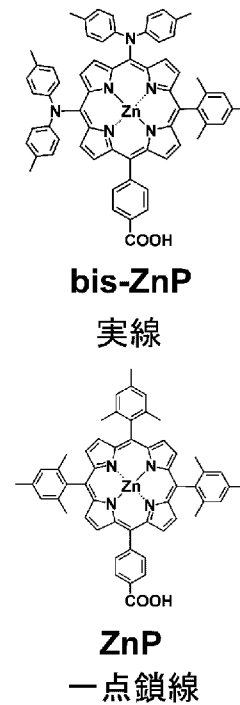
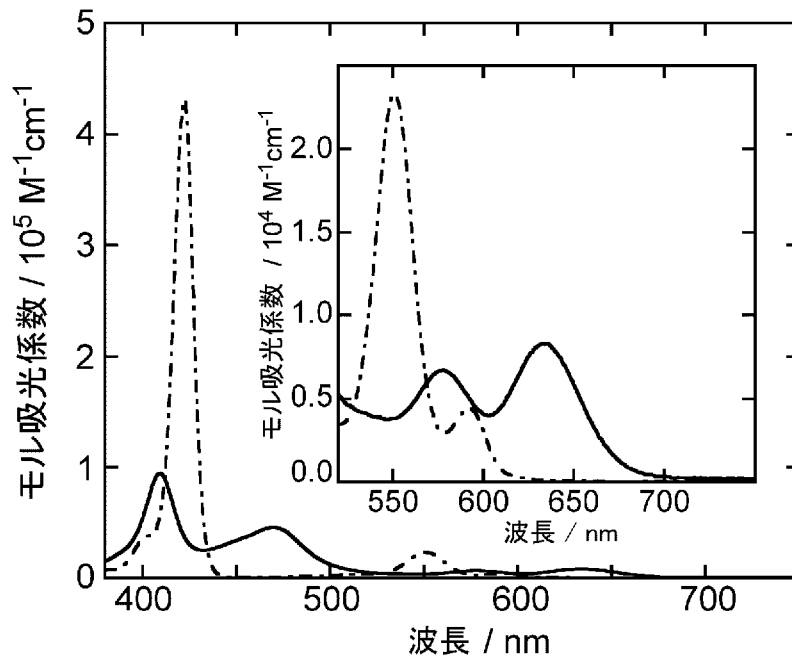
[図1]

## 吸収特性（塩化メチレン溶液）



[図2]

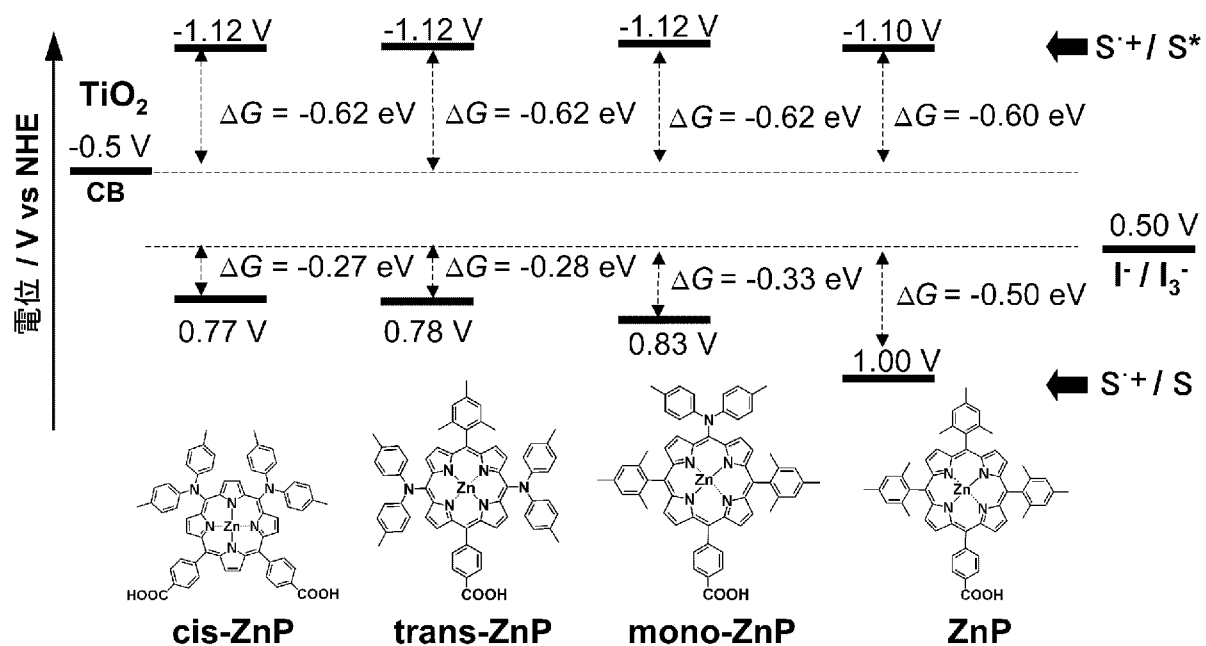
## 吸収特性（塩化メチレン溶液）





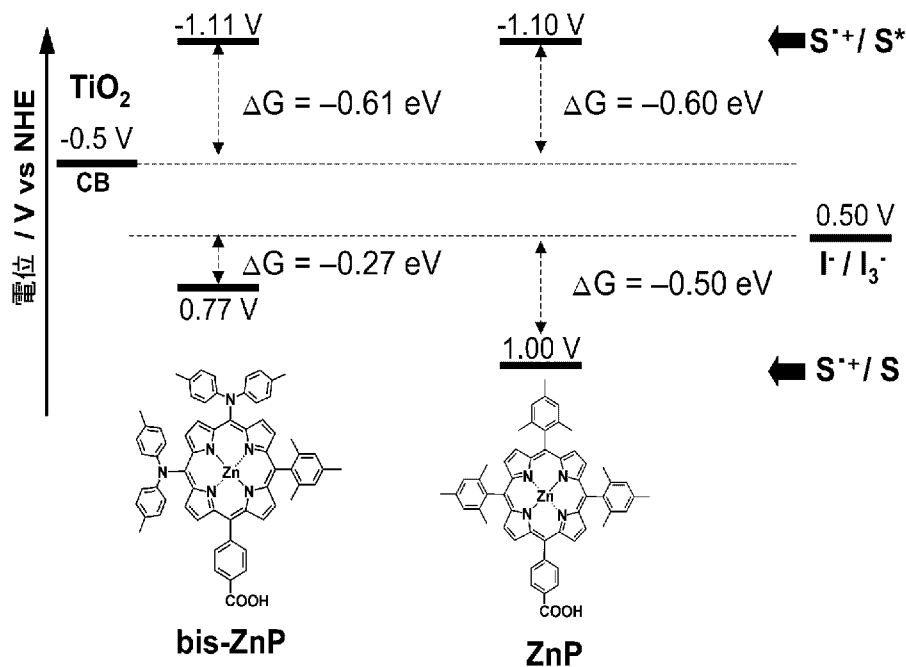
[図3]

## エネルギーダイアグラム



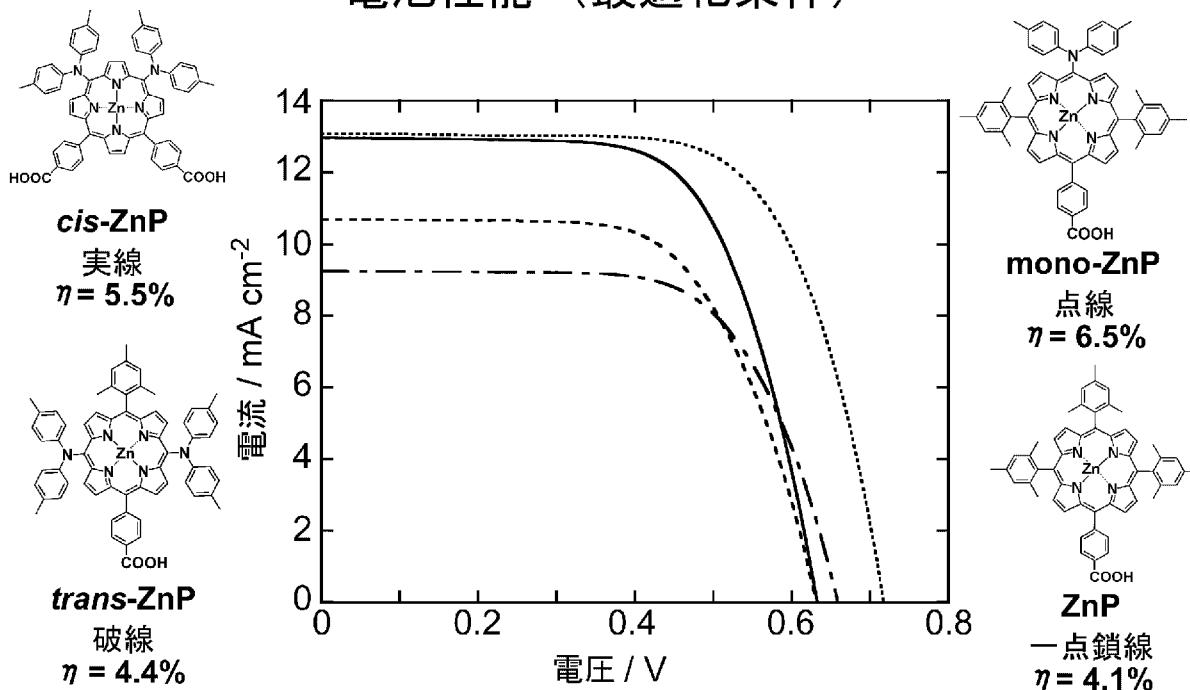
[図4]

## エネルギーダイアグラム



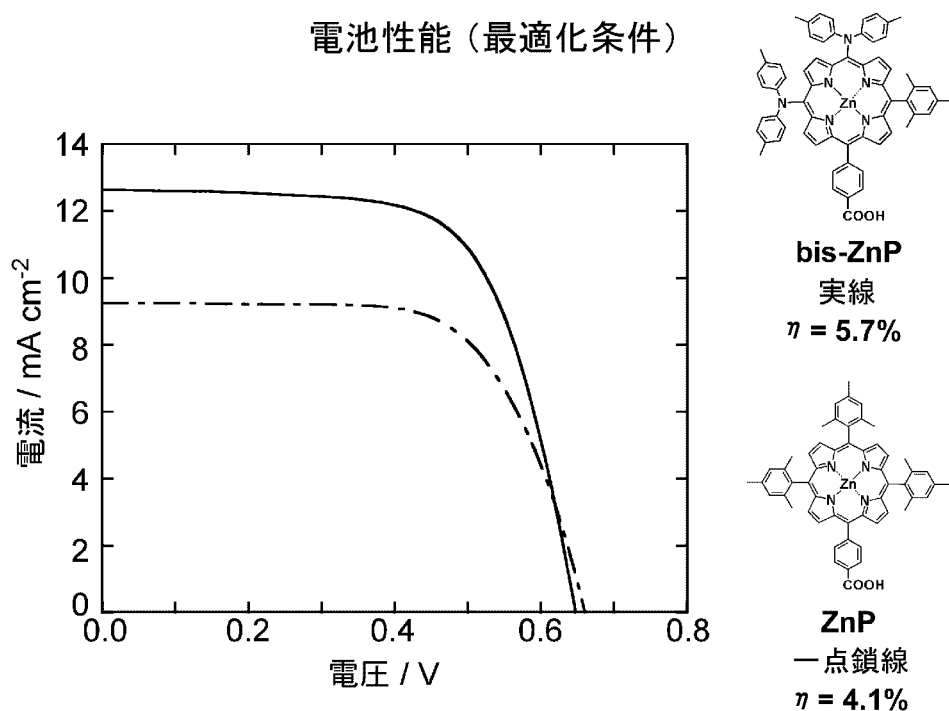
[図5]

## 電池性能 (最適化条件)



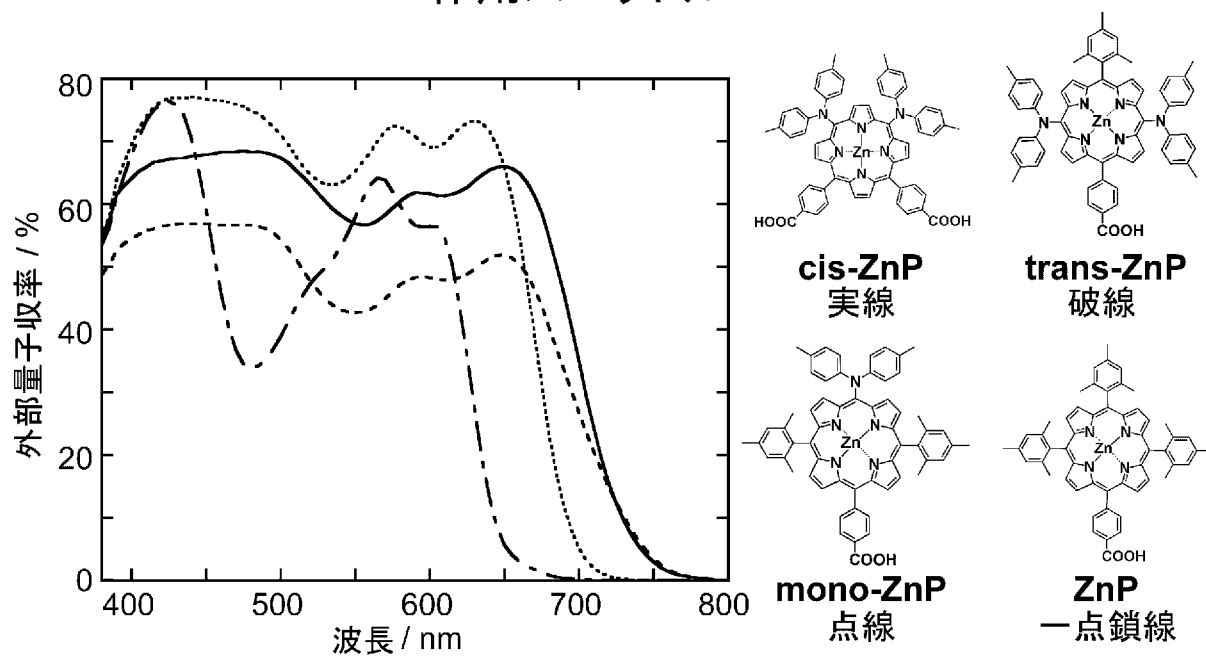
[図6]

## 電池性能 (最適化条件)



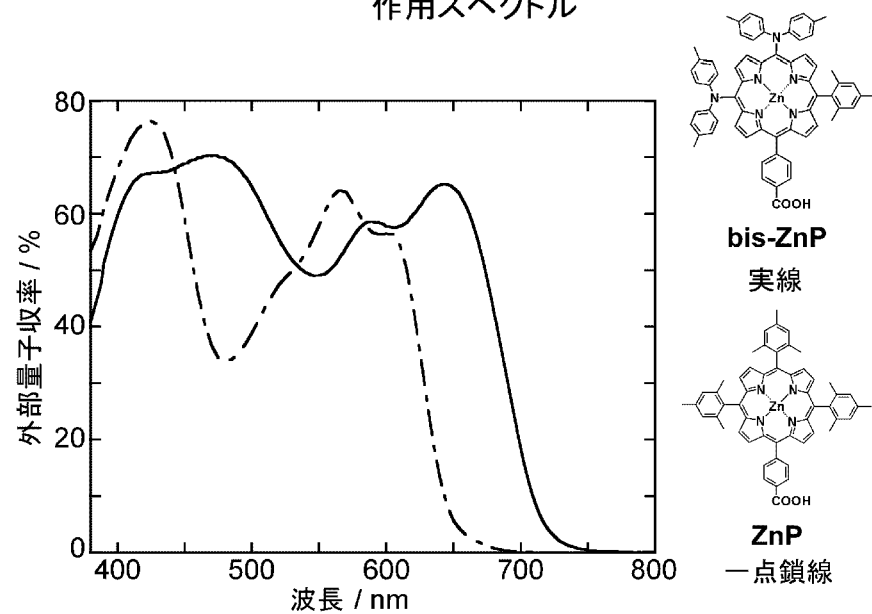
[図7]

## 作用スペクトル



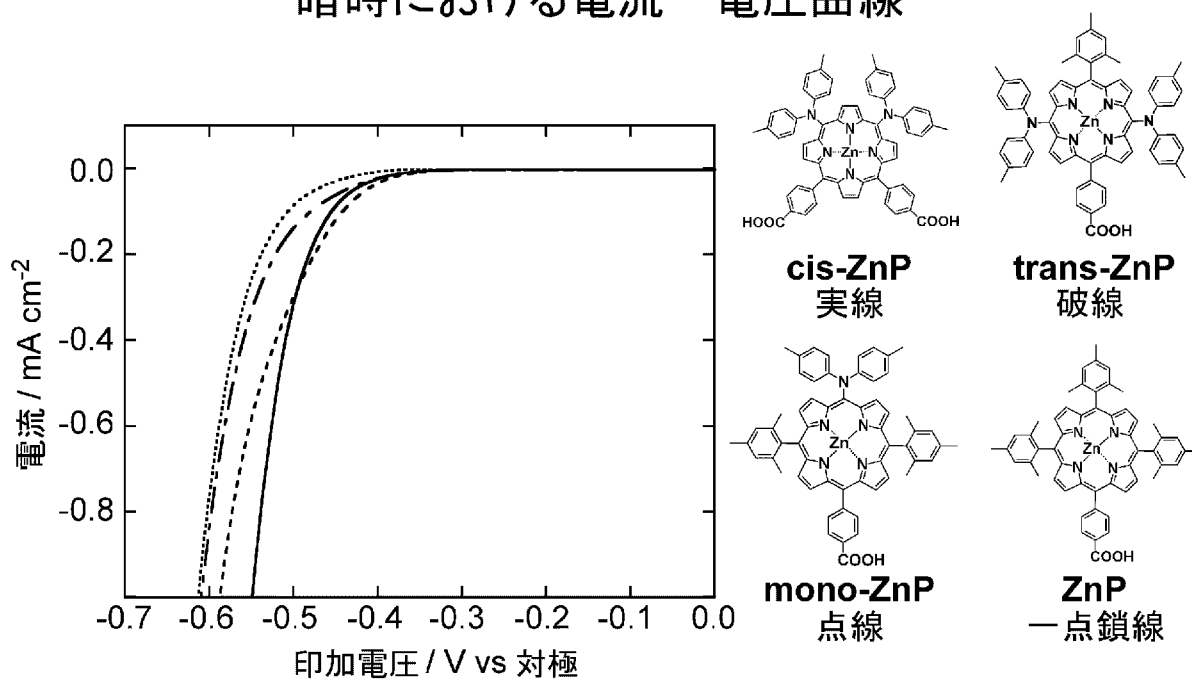
[図8]

## 作用スペクトル



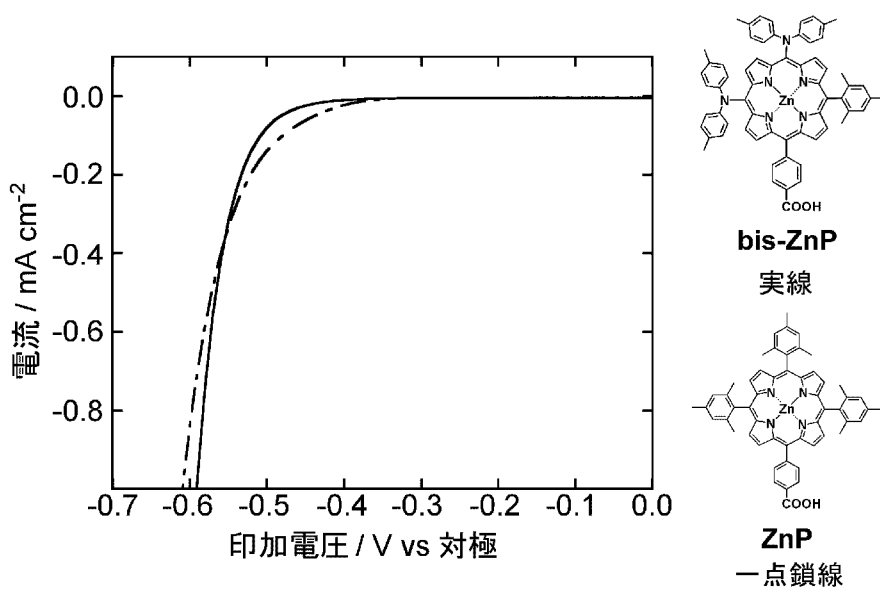
[図9]

## 暗時における電流—電圧曲線



[図10]

## 暗時における電流—電圧曲線



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055449

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B47/00(2006.01) i, H01M14/00(2006.01) i, C07F3/06(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)

C09B47/00, H01M14/00, C07F3/06

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	IMAHORI, H. et al., Large $\pi$ -aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells, Accounts of Chemical Research, 2009, Vol.42, No.11, p.1809-1818	1-6
A	JP 2009-280702 A (Chisso Corp.), 03 December 2009 (03.12.2009), (Family: none)	1-6
A	JP 2008-274082 A (Chisso Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), (Family: none)	1-6

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

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 May, 2011 (13.05.11)Date of mailing of the international search report  
24 May, 2011 (24.05.11)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055449

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006/0030718 A1 (UNIVERSITY OF TENNESSEE RESEARCH FOUNDATION), 09 February 2006 (09.02.2006), (Family: none)	1-6
A	CHEN, Y. and ZHANG, P., Facile and Efficient Synthesis of meso-Arylamino- and Alkylamino-Substituted Porphyrins via Palladium-Catalyzed Amination, Journal of Organic Chemistry, 2003, Vol.68, No.11, p.4432-4438	1-6
A	LU, H. et al., Control of Dye Aggregation and Electron Injection for Highly Efficient Porphyrin Sensitizers Adsorbed on Semiconductor Films with Varying Ratios of Coadsorbate, Journal of Physical Chemistry C, 2009, Vol.113, No.49, p.20990-20997	1-6
A	BARZYKIN, A.V. and TACHIYA, M., Mechanism of Molecular Control of Recombination Dynamics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Semiconductor Films, Journal of Physical Chemistry B, 2004, Vol.108, No.24, p.8385-8389	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C09B47/00(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i, C07F3/06(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. C09B47/00, H01M14/00, C07F3/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	IMAHORI, H. et al., Large $\pi$ -aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells, Accounts of Chemical Research, 2009, Vol. 42, No. 11, p. 1809-1818	1-6
A	JP 2009-280702 A (チッソ株式会社) 2009. 12. 03, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-274082 A (チッソ株式会社) 2008. 11. 13, (ファミリーなし)	1-6

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

<p>* 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</p>	<p>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                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 13. 05. 2011	国際調査報告の発送日 24. 05. 2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 上村 直子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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	US 2006/0030718 A1 (UNIVERSITY OF TENNESSEE RESEARCH FOUNDATION) 2006. 02. 09, (ファミリーなし)	1-6
A	CHEN, Y. and ZHANG, P., Facile and Efficient Synthesis of meso-Arylamino- and Alkylamino-Substituted Porphyrins via Palladium-Catalyzed Amination, Journal of Organic Chemistry, 2003, Vol. 68, No. 11, p. 4432-4438	1-6
A	LU, H. et al., Control of Dye Aggregation and Electron Injection for Highly Efficient Porphyrin Sensitizers Adsorbed on Semiconductor Films with Varying Ratios of Coadsorbate, Journal of Physical Chemistry C, 2009, Vol. 113, No. 49, p. 20990-20997	1-6
A	BARZYKIN, A. V. and TACHIYA, M., Mechanism of Molecular Control of Recombination Dynamics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Semiconductor Films, Journal of Physical Chemistry B, 2004, Vol. 108, No. 24, p. 8385-8389	1-6