

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4417032号
(P4417032)

(45) 発行日 平成22年2月17日(2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日(2009.12.4)

(51) Int.Cl. F 1
B 0 1 J 31/22 (2006.01) B 0 1 J 31/22 Z
C 0 7 D 487/22 (2006.01) C 0 7 D 487/22

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-156014 (P2003-156014)
 (22) 出願日 平成15年5月30日(2003.5.30)
 (65) 公開番号 特開2004-359547 (P2004-359547A)
 (43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)
 審査請求日 平成16年9月27日(2004.9.27)

(73) 特許権者 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74) 代理人 100095832
 弁理士 細田 芳徳
 (72) 発明者 福住 俊一
 大阪府豊中市利倉西2-9-7-101
 (72) 発明者 大久保 敬
 大阪府茨木市南春日丘6-7-28-201
 (72) 発明者 ラビンドラ ケー. パンディ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク 1422
 1 リメイ コート ウィリアムズビル
 75

最終頁に続く

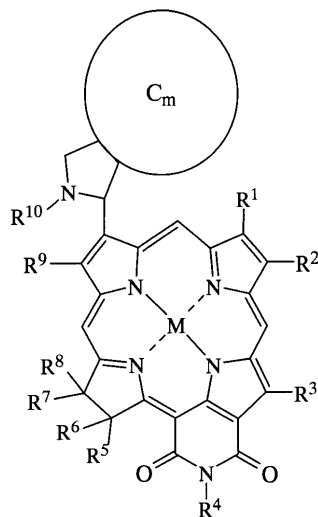
(54) 【発明の名称】 光触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I):

【化1】



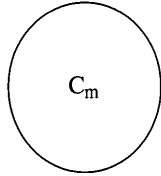
(I)

10

(式中、

20

【化2】



で表される基は、5員環と6員環からなるフラレン骨格を有する、炭素数(m)が60又は70の基を示す。R¹ ~ R³ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基又はエチル基を示す。R⁴ は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示す。R⁵ ~ R⁸ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基又は -C_nH_{2n}-COOCH₃ (nは1又は2である)を示す。R⁹ 及びR¹⁰は、水素原子又はメチル基を示す。Mは亜鉛又はマグネシウムを示す。)

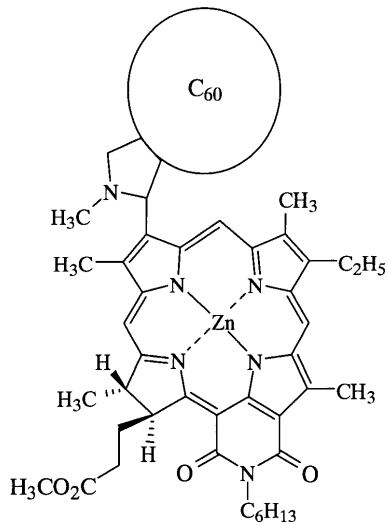
10

で表される金属クロリン・フラレン連結分子からなる光触媒。

【請求項2】

式(I)で表される金属クロリン・フラレン連結分子が、式(Ia)：

【化3】



(Ia)

20

30

で表される亜鉛クロリン・フラレン(C60)連結分子である請求項1記載の光触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属クロリン・フラレン連結分子及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、超長寿命の電荷分離状態を有し、光触媒分子やエネルギー変換の素子構成分子等の分野への応用が期待される金属クロリン・フラレン連結分子及びその製造方法に関する。

【0002】

40

【従来の技術】

自然界の光合成反応中心では、連続的な多段階電子移動を利用し、長寿命の電荷分離状態が達成されている。そこで、自然界の多段階電子移動をまねて、電子移動を媒介する分子を組み込んだ、電子供与体・電子受容体連結分子が数多く開発されている。

【0003】

しかしながら、そのほとんどの電荷分離状態の寿命もマイクロ秒オーダーと短く、本発明者らも、自然界の寿命に匹敵する380msという長寿命を有する四分子体(フェロセン・亜鉛ポルフィリン・フリーベースポルフィリン・フラレン連結分子)を見出し、既に報告している(非特許文献1参照)ものの、自然界の光合成反応中心を超える電荷分離状態を有するものは未だ報告されていない。

50

【 0 0 0 4 】

さらに、自然界の光合成反応中心及び従来報告されている電子供与体・電子受容体連結分子のいずれにおいても、多段階にわたる連続した電子移動によるエネルギー損失が大きいという欠点を有する。

【 0 0 0 5 】

【非特許文献 1】

J, Am, Chem, Soc, 2001, 123, p.6617

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、前記従来技術に鑑みて種々検討を重ねた結果、連結距離の短い亜鉛クロリン・フラーレン連結分子が、自然界の光合成反応中心と比較してもはるかに長い寿命を有することを見出し、かかる知見をもとに本発明を完成するに至った。

10

【 0 0 0 7 】

本発明は、自然界の光合成反応中心の電荷分離寿命を超える超長寿命の電荷分離状態を有し、かつ電子移動によるエネルギー損失の小さい金属クロリン・フラーレン連結分子を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

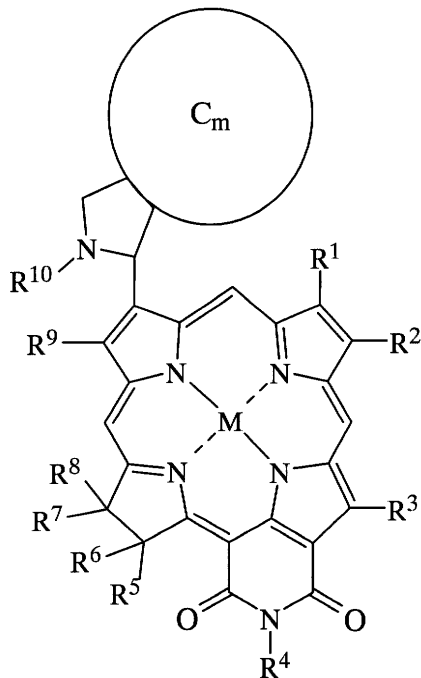
【課題を解決するための手段】

本発明は、式 (I) :

【 0 0 0 9 】

20

【化 7】



(I)

30

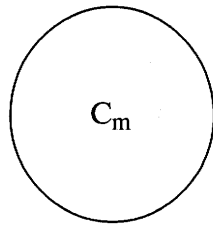
40

【 0 0 1 0 】

(式中、

【 0 0 1 1 】

【化 8】



【 0 0 1 2 】

で表される基は、5員環と6員環からなるフラレン骨格を有する、炭素数(m)が60又は70の基を示す。R¹ ~ R³ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基又はエチル基を示す。R⁴ は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示す。R⁵ ~ R⁸ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基又は -C_nH_{2n}-COOCH₃ (nは1又は2である)を示す。R⁹ 及びR¹⁰は、水素原子又はメチル基を示す。Mは亜鉛又はマグネシウムを示す。)

10

で表される金属クロリン・フラレン連結分子からなる光触媒に関する。

【 0 0 1 9 】

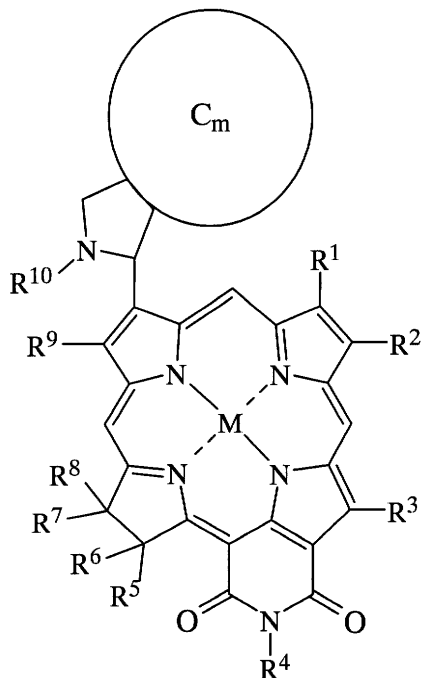
【発明の実施の形態】

本発明の金属クロリン・フラレン連結分子(以下、「MCh-C_m」ともいう)は、式(I):

20

【 0 0 2 0 】

【化12】



(I)

30

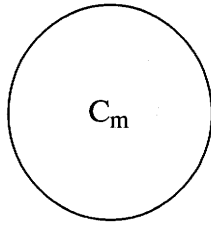
40

【 0 0 2 1 】

式中、

【 0 0 2 2 】

【化13】



【 0 0 2 3 】

で表される基は、5員環と6員環からなるフラレン骨格を有する、炭素数(m)が60又は70の基を示す。 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基又はエチル基を示す。 R^4 は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示す。 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基又は $-C_n H_{2n} - COOCH_3$ (nは1又は2である)を示す。 R^9 及び R^{10} は、水素原子又はメチル基を示す。Mは亜鉛又はマグネシウムを示す。) 10

で表される。

【 0 0 2 4 】

式(I)において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基又はエチル基を示す。

【 0 0 2 5 】

R^4 は、水素原子又は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基を示し、これらの中ではヘキシル基が好ましい。 20

【 0 0 2 6 】

$R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基又は $-C_n H_{2n} - COOCH_3$ (nは1又は2である)を示す。

【 0 0 2 7 】

R^9 及び R^{10} は、水素原子又はメチル基を示し、これらの中では、メチル基が好ましい。

【 0 0 2 8 】

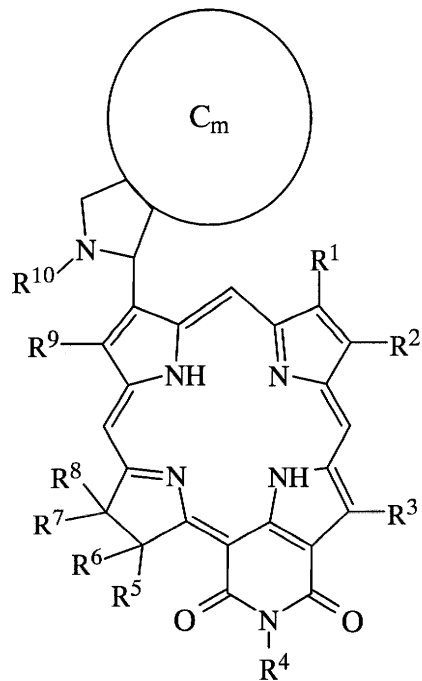
Mは亜鉛又はマグネシウムを示し、本発明では、化合物の安定性の観点から、亜鉛が好ましい。 30

【 0 0 2 9 】

本発明において、 $MCh - C_m$ の具体例としては、例えば、式(1a)：

【 0 0 3 0 】

【化14】



(III)

10

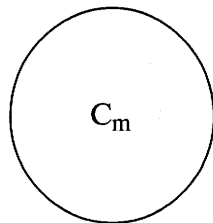
【 0 0 3 6 】

20

(式中、

【 0 0 3 7 】

【 化 1 7 】



30

【 0 0 3 8 】

で表される基及び $R^1 \sim R^{10}$ は前記と同じ。)

で表されるクロリン・フラレン連結分子 ($Ch - C_m$) を得た後、さらに該式(III)で表されるクロリン・フラレン連結分子の亜鉛錯体又はマグネシウム錯体を形成する方法により、得ることができる。

【 0 0 3 9 】

式(II)で表されるクロリンとフラレンと連結部を形成する化合物との反応は、1,3-双極付加環化反応により、連結部を形成する化合物を介して、式(II)で表されるクロリンとフラレンとを連結する工程であり、例えば、クロリンとフラレン及び両者の連結部を形成する化合物を混合し、好ましくは窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、溶媒中で還流させることにより行うことができる。

40

【 0 0 4 0 】

式(II)で表されるクロリンは、例えば、J. Phys. Chem A, 2002, 106, p.5105に記載の方法に従って、製造することができる。

【 0 0 4 1 】

炭素数60又は70のフラレンは、東京化成工業株式会社等より市販されており、それらの市販品をそのまま使用することができる。かかるフラレンの使用量は、反応選択性の観点から、式(II)で表されるクロリン1当量に対し、1~10当量が好ましく、1~2当量がより好ましい。

50

【0042】

連結部を形成する化合物としては、サルコシン等が挙げられる。かかる化合物の使用量は、高収率を得る観点から、式(II)で表されるクロリン1当量に対し、1~5当量が好ましく、4~5当量がより好ましい。

【0043】

溶媒としては、トルエン等が挙げられ、その使用量は、還流が可能な程度であれば特に限定されない。

【0044】

生成した式(III)で表されるCh-C_mは、カラムクロマトグラフィー等の公知の分離、精製方法により、単離することができる。

10

【0045】

式(III)で表されるCh-C_mの亜鉛錯体又はマグネシウム錯体の形成は、例えば、Ch-C_mと、酢酸等の有機酸の亜鉛塩又はマグネシウム塩とを、それぞれ溶媒に溶解させた溶液を混合し、好ましくは窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、室温で攪拌することにより、行うことができる。

【0046】

有機酸の亜鉛塩又はマグネシウム塩の使用量は、式(III)で表されるCh-C_m1当量に対し、10~1000当量程度が好ましい。

【0047】

Ch-C_m又は有機酸の亜鉛塩もしくはマグネシウム塩を溶解させる溶媒としては、メタノール等のアルコール、クロロホルム等が挙げられる。

20

【0048】

生成した式(I)で表されるMCh-C_mは、カラムクロマトグラフィー等の公知の分離、精製方法により、単離することができる。

【0049】

本発明のMCh-C_mは、MChからC_mへの電子移動により、電荷分離状態(MCh⁺-C_m⁻)に達するが、金属クロリンとフラレン間の距離が短く、かつ付加環化反応により形成された窒素原子を含む複素環により連結されている点に大きな特徴を有している。

【0050】

MCh-C_mの構造最適化は、PM3法等を用いて行うことができ、例えば、前記式(1a)で表されるZnCh-C₆₀の場合、PM3法により最適化された連結分子における亜鉛クロリンとフラレン(C₆₀)の距離は、図1に示すように、約2.6と算出される。

30

【0051】

本発明のMCh-C_mは、この特徴的な構造により、かかる電子移動が1段階で行われるため、多段階にわたる電子移動において避けることのできないエネルギー損失を大幅に低減することができ、さらに、自然界の光合成反応中心の電荷分離寿命(1秒程度)をはるかに凌ぐ超長寿命の電荷分離状態(例えば、式(1a)で表されるZnCh-C₆₀の場合は、-150で120秒間)を維持することができる。

【0052】

このように、1段階の電子移動により超長寿命の電荷分離状態が得られ、かつエネルギー損失も小さい本発明の金属クロリン・フラレン連結分子は、光触媒分子やエネルギー変換の素子構成分子等の分野への応用が期待される。

40

【0053】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例になんら限定されるものではない。

【0054】

実施例1a〔Ch-C₆₀の製造〕

3-ホルマル-3-デビニル-パープリン-18-N-ヘキシルイミドメチルエステル(

50

104 mg, 1.0 eq)、フラーレン(C₆₀) (127 mg, 1.1 eq) 及びサルコシン(72 mg, 5.0 eq)の混合物を、乾燥トルエン中、窒素雰囲気下で17時間還流した。溶液を室温まで冷却した後、溶離液としてジクロロメタンを通じたアルミナ(Brockman Grade III)カラムにかけた。主要なフラクションを回収し、溶媒を蒸発させた生成物を、さらにアルミナ(Grade III)カラムを用いたクロマトグラフィーにより分離し、ヘキサン/ジクロロメタンを、最初は2/3、その後1/2の体積比で用い、極性を変化させながら溶出させて、パーブリン-18-N-ヘキシルイミド-C₆₀連結分子(67 mg)と未反応の3-ホルマル-3-デビニル-パーブリン-18-N-ヘキシルイミドメチルエステル(Ch-C₆₀, 25 mg)を得た。構造を同定するスペクトルデータを以下に示す。

【0055】

1. UV-vis in CHCl₃ [max ()]: 370(59638), 421(149136), 485(7979), 514(8802), 551(25911), 655(8637), 711(57417)

2. ¹H NMR(400MHz, CDCl₃): 11.18, 11.16(total 1H, each s, 5-H), 9.67, 9.65, 9.61(total 1H, s, splitting s, s, 10-H), 8.68, 8.58(total 1H, splitting s, s, 20-H), 6.56, 6.20, 6.16, (total 1H, each s, 2'-H), 5.40(1H, m, 17-H), 5.20(1H, m, one proton of 5'-H), 4.55-4.29(4H, m, 18-H, one proton of 5'-H and -NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.89, 3.85, 3.83, 3.82, 3.59, 3.58, 3.54, 3.52, 3.44, 3.42, 3.31, 3.06, 3.03, 3.00, 2.97, 2.85, 2.81(total 15H, each s, 2-CH₃, 7-CH₃, 12-CH₃, 1'-CH₃, 1×methyl ester), 3.68(2H, m, 8-CH₂CH₃), 2.71, 2.39, 1.99(1H, 2H, 3H, 17-CH₂CH₂COOCH₃ and -NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.86-1.56(total 8H, m, 18-CH₃, 8-CH₂CH₃, -NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.45(4H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.94(3H, t, J=7.2Hz, -NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), -0.13, -0.16, -0.20(total 2H, each br s, 2×-NH)

3. MS(FAB) m/z 1411.4 (MH⁺, 100)

4. HRMS (FAB): C₁₀₁H₅₁N₆O₄ 計算値 1411.397; 測定値 1411.393

【0056】

実施例1b [ZnCh-C₆₀の製造]

酢酸亜鉛の無水物(500 mg, 92 eq)をメタノール(15 ml)に溶解させた溶液を、実施例1aに記載の方法により得られたパーブリン-18-N-ヘキシルイミド-C₆₀連結分子(42 mg)をクロロホルム(50 ml)に溶解させた溶液に添加した。得られた溶液を、真空下で脱気し、窒素雰囲気下、室温で19時間攪拌した。反応混合物を、水(50 ml)で6回洗浄した。有機層を回収し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過後、溶媒を除去し、前記式(1a)で表されるパーブリン-18-N-ヘキシルイミド-C₆₀連結分子の亜鉛(II)錯体(ZnCh-C₆₀)を定量的収率で得た。構造を同定するスペクトルデータを以下に示す。

【0057】

1. UV-vis in CHCl₃ [max ()]: 404(71468), 427(120372), 515(6745), 555(11082), 631(12688), 685(57094)

2. ¹H NMR(400MHz, CDCl₃): 11.14, 11.11(total 1H, each s, 5-H), 9.47, 9.43(total 1H, s, splitting s, 10-H), 8.43, 8.33(total 1H, both s, 20-H), 6.48, 6.12(total 1H, s, splitting s, 2'-H), 5.40-5.17(2H, m, 17-H and one proton of 5'-H), 4.52, 4.45, 4.21, 4.09(total 4H, d, dd, m, m, J=9.6, 9.5, 3.5 Hz, 18-H, one proton of 5'-H and -NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.76, 3.63, 3.62, 3.60, 3.58, 3.40, 3.31, 3.29, 3.25, 3.08, 3.05, 3.01, 2.95, 2.93(total 15H, each s, 2-CH₃, 7-CH₃, 12-CH₃, 1'-CH₃, 1×methyl ester), 3.64(2H, m, 8-CH₂CH₃), 2.55, 2.22, 1.84(1H, 2H, 3H, 17-CH₂CH₂COOCH₃ and -NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.74-1.56(total 6H, m, 18-CH₃ and 8-CH₂CH₃), 1.51(2H, m, -NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.39(4H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.92(3H t, J=7.0Hz, -NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)

【0058】

[ZnCh-C₆₀の電気化学・光化学特性と電荷分離状態についての検討]

10

20

30

40

50

1 ベンゾニトリル (PhCN) 中、ZnCh - C₆₀ の吸収スペクトルを、紫外可視分光高度計を用いて測定した。

その結果、得られた吸収スペクトルは、ZnCh - C₆₀ 分子を構成する各発色団成分によるスペクトルが重ね合わさったものであった。従って、基底状態の配置における個々の発色団間の電気相互作用はほとんどないものと推定される。

【0059】

2 0.1 M の Bu₄ NClO₄ を含む、25 で脱気された PhCN 中、ZnCh - C₆₀ のサイクリックボルタンメトリーの測定を行った。

得られたサイクリックボルタモグラムを図2に示す。かかるサイクリックボルタモグラムは、ZnCh - C₆₀ の3つの一電子還元過程 (-0.53 V, -1.09 V, -1.60 V)、ZnCh の2つの一電子還元過程 (-0.94 V, -1.46 V) 及び ZnCh の1つの一電子酸化過程 (0.73 V) から構成されていた。

10

【0060】

3 ZnCh - C₆₀ を含む脱気された PhCN 溶液に、チタンサファイアレーザーを用いて、410 nm の単色光を照射し、光励起させたところ、730 nm で最大となる蛍光を発した。ZnCh 部の蛍光に関しては、730 nm で蛍光減衰が観測された。

【0061】

4 ZnCh - C₆₀ の蛍光寿命を蛍光寿命測定装置「C4334-01」(ハマツフオトニクス社製)を用いて測定した。

ZnCh - C₆₀ の蛍光寿命 ($\tau = 10$ ps) は、ZnCh の一重項励起状態 ($^1\text{ZnCh}^*$) から C₆₀ への電子移動によって ZnCh ($\tau = 2.7$ ns) に対して、非常に小さい値であった。

20

また、 $^1\text{ZnCh}^*$ から C₆₀ への電子移動の速度定数 (k_{ET}) は、ZnCh - C₆₀ と連結していない ZnCh の相互の寿命間の差から、 $1.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ と求められた。

【0062】

5 PhCN 中、 $^1\text{ZnCh}^*$ 部から C₆₀ 部への光誘起電子移動の自由エネルギー変化 ($-G^{\circ}_{ET}$) は、ZnCh - C₆₀ における ZnCh 部の一電子酸化電位と励起エネルギー ($S_1 = 1.70$ eV) 及び C₆₀ 部の一電子還元電位から、-0.49 eV と決定された。

【0063】

6 25 で脱気された PhCN 中、 1.0×10^{-4} M の ZnCh - C₆₀ の過渡吸収スペクトルをピコ秒過渡吸収測定装置「vis-OPO」(Clark-MXR社製)を用いて測定した。得られたスペクトルを図3(a)~(c)に示す。

30

図3(a)は、388 nm のレーザー励起後、0 ps 及び 40 ps での過渡吸収スペクトルを示し、ZnCh - C₆₀ は、388 nm のレーザーパルスにおいて、ZnCh の一重項励起状態により 460 nm で過渡吸収が最大となった。

また、減衰速度定数は $1.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ と求められ、これは蛍光寿命測定装置により測定された電子移動の速度定数 (k_{ET}) の値と一致していた。

【0064】

図3(b)は、460 nm と 590 nm における減衰の経時変化を示すグラフを、図3(c)は、より長いタイムスケールでの 590 nm における減衰の経時変化を示す。これらのグラフから明らかのように、460 nm での $^1\text{ZnCh}^*$ による吸収の減衰は、ZnCh $^{\cdot+}$ による 590 nm での吸収増大を伴っていた。

40

これは、ZnCh から C₆₀ への電子移動による、CS 状態、即ち ZnCh $^{\cdot+}$ - C₆₀ $^{\cdot-}$ の形成を示している。

【0065】

7 CS 状態は、ナノ秒過渡吸収測定装置を用い、25 で脱気された PhCN 溶液中、 1.0×10^{-4} M の ZnCh - C₆₀ のナノ秒レーザーパルス励起 (355 nm) により得られた過渡吸収スペクトルとしても検出することができた。得られたスペクトルを図4(a)に示す。

50

図4(a)は、355nmのレーザー励起後、1.0マイクロ秒後の過渡吸収スペクトルである。図4(a)において、1000nmでの吸収バンドは、一官能化されたフラーレンのラジカルアニオンに帰属される。また、790nmでの吸収バンドはZn-Chのラジカルカチオンの吸収バンドと一致している。従って、図4(a)の過渡吸収スペクトルは、CS状態($ZnCh^{\cdot+} - C_{60}^{\cdot-}$)の形成を意味している。

【0066】

CS状態のエネルギー(1.26eV)は、 C_{60} (1.50eV)とZnCh(1.36-1.45eV)の三重項励起状態の両方よりも低い。

【0067】

図4(a)で検出されたCS状態は、三重項励起状態よりもむしろ基底状態に戻る逆電子移動(BET)を経て減衰する。

【0068】

BET速度(k_{BET})は、 $ZnCh^{\cdot+} - C_{60}^{\cdot-}$ 中の $ZnCh^{\cdot+}$ による790nmでの吸収バンドの消滅から求められる。図4(b)は790nmにおける減衰の経時変化を示すグラフであり、図4(c)は図4(b)のグラフをもとに、一次プロットしたものである。図4(c)から明らかのように、吸収バンドの減衰は一次反応速度論に従っており、 k_{BET} 値は、 $4.2 \times 10^3 s^{-1}$ と求められる。それにより、CS状態の寿命は、25で230 μs となる。これは、電子供与体-電子受容体連結分子系における分子内電荷再結合として報告された溶液における、最も長い寿命(340 μs)に匹敵する。

【0069】

8 CS状態の形成は、-150の凍結PhCN中、ZnCh- C_{60} への光照射のもと、電子スピン共鳴(ESR)装置を用いて測定したESRスペクトルによっても検出することができた。得られたスペクトルを図5(a)に示す。

【0070】

図5(a)に示すESRスペクトルは、2つの特徴的なシグナルからなり、1つは、フリースピン値(2.0023)よりも小さいg値(2.0007)で、有機フラーレンのラジカルアニオンに帰属しており、もう1つは、フリースピン値よりも高いg値(2.0033)でZnChのラジカルカチオンに帰属する。

【0071】

図5(b)は、ESRのシグナル強度の減衰の経時変化を示すグラフであり、ESRのシグナル強度の消滅は1次反応速度論に従っている。

【0072】

9 減衰速度定数(k_{BET})の温度依存性を、ナノ秒過渡吸収測定装置を用いたレーザーフラッシュ光分解(25-65)により観測されるPhCN溶液中で、またESRシグナルの減衰(-150~-100)により観測される凍結PhCN溶液中で試験した。

【0073】

その結果、 k_{BET} の温度依存は、図5(c)に示されるように、マーカス式：

【0074】

【数1】

$$\ln(k_{BET} T^{1/2}) = \ln \left[\frac{2\pi^{3/2} V^2}{h(\lambda k_B)^{1/2}} \right] - \frac{(\Delta G^\circ_{BET} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}$$

【0075】

によく適合している。図5(c)は、 $ZnCh^{\cdot+} - C_{60}^{\cdot-}$ のBETとして、絶対温度(T)の逆数(T^{-1})に対する $\ln k_{BET} T^{1/2}$ をプロットしたグラフである。このグラフの傾きと切片から、BETの再配列エネルギー($= 0.47 eV$)とエレクトロニックカップリングマトリックスエレメント($V = 5.6 cm^{-1}$)が得られる。BET速度定数

10

20

30

40

50

の温度依存は、BETが、電子移動速度がドライビングフォース (G°_{BET}) の増加とともに低下するマーカスの逆転領域にあることを示している。

【0076】

-150 でのCS状態の寿命は、120秒と長く、今まで電子供与体・電子受容体連結系において報告されたなかで、最も長いCS寿命である。

【0077】

【発明の効果】

本発明の金属クロリン・フラーレン連結分子は、自然界の光合成反応中心の電荷分離寿命を超える超長寿命の電荷分離状態を有し、かつ電子移動によるエネルギー損失が小さいという優れた効果を奏する。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、PM3法による算出された、式(1a)で表されるZnCh-C₆₀の最適構造を示す模式図である。

【図2】図2は、298K(25)で脱気されたPhCN中、0.1MのBu₄NClO₄の存在下での、ZnCh-C₆₀のサイクリックボルタモグラムである。

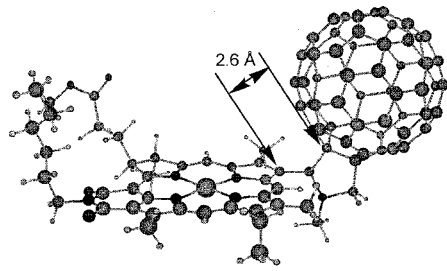
【図3】図3(a)は、25 で脱気されたPhCN中、388nmのレーザー励起後、0ps及び40psでの、ZnCh-C₆₀(1.0×10^{-4})の過渡吸収スペクトルである。図3(b)は、460nm及び590nmにおける減衰の経時変化を示すグラフである。図3(c)は、より長いタイムスケールでの590nmにおける減衰の経時変化を示すグラフである。

20

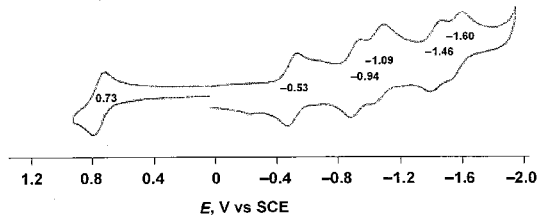
【図4】図4(a)は、25 で脱気されたPhCN中、355nmのレーザー励起後、1.0μsでの、ZnCh-C₆₀(1.0×10^{-4})の過渡吸収スペクトルである。図4(b)は、790nmにおける減衰の経時変化を示すグラフである。図4(c)は、図4(b)をもとに一次プロットしたものである。

【図5】図5(a)は、-150 で脱気されたPhCN中のZnCh^{•+}-C₆₀^{•-}のESRスペクトルである。図5(b)は、ESRシグナル強度の経時変化を示すグラフである。図5(c)は、ZnCh^{•+}-C₆₀^{•-}のBETとして、T¹に対する $\ln k_{BET} T^{1/2}$ をプロットしたグラフである。印はレーザーフラッシュ光分解による測定されたものを、印はESRにより測定されたものを、それぞれ示す。

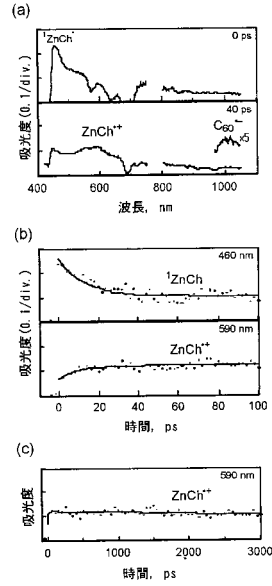
【 図 1 】



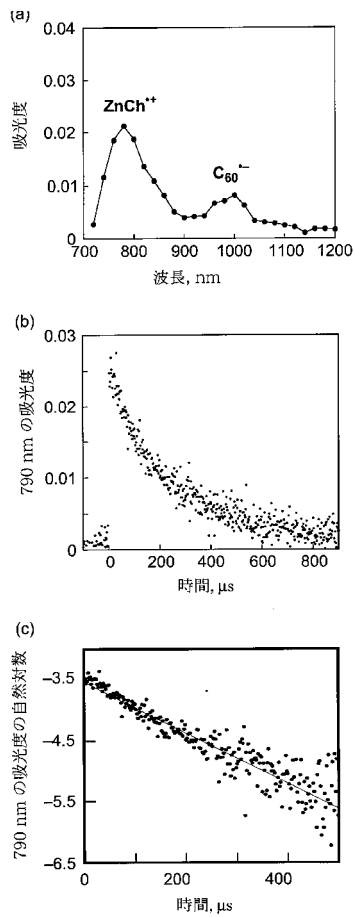
【 図 2 】



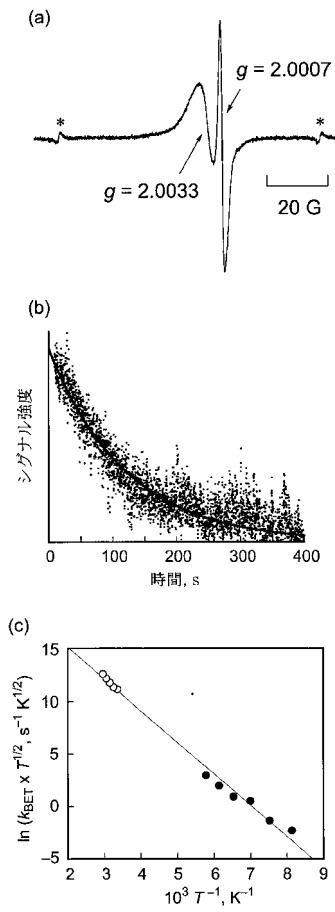
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 カール エム・カディッシュ
アメリカ合衆国 テキサス 77005 ヒューストン エドワーズ 6401
- (72)発明者 ジャングオ シャオ
アメリカ合衆国 テキサス 77081 ヒューストン ビソネット ナンバー142 5606
- (72)発明者 グオリン リー
アメリカ合衆国 ニューヨーク 14215 バッファロー ケンヴィル ロード 126 アパ
ートメント ディー

審査官 大野 晃

- (56)参考文献 大久保 敬ら, 短いスペーサーを有するクロリン - C60 連結系分子の電荷分離状態, 日本化学
会講演予稿集, 2003年 3月 3日, p.756
大久保 敬ら, 短いスペーサーを有するフラレン系連結分子の光誘起電子移動反応, 光化学討
論会講演要旨集, 2002年 9月 4日, p.368
Juho Helaja et al., Chlorophylls. IX. The first phytylchlorin-fullerene dyads: synthesis
and conformational studies, Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 1, 1
999年, No.16, p.2403-2408
Shunichi Fukuzumi et al., Photophysical and Electrochemical Properties of New Bacterio
chlorins and Characterization of Radical Cation and Radical Anion Species, The Journal
of Physical Chemistry, 2002年, Vol.206, No.20, p.5105-5113
柘植乙彦ら, フラレンC60の化学修飾に関する研究(1) ヘテロ芳香環を持つピロリジノ
フラレンの合成, 日本化学会講演予稿集, 1998年 9月 1日, p.268
Guolin Li et al., Application of Ruppert's reagent in preparing novel perfluorinated p
orphyrins, chlorins and bacteriochlorins, Journal of the Chemical Society Perkin Trans
actions 1, 1999年, No.13, p.1785-1787
Tatiana Drovetskaya et al., A Fullerene Porphyrin Conjugate, Tetrahedron Letters, 19
95年, Vol.36, No.44, p.7971-7974

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 487/22
B01J 31/22
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)