(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3783872号

(P3783872)

(45)発行日　平成18年6月7日(2006.6.7)　(24)登録日　平成18年3月24日(2006.3.24)

(51)Int.Cl.		F I		
C07F 9/58	(2006.01)	C07F	9/58	
C07F 13/00	(2006.01)	C07F	13/00	Z
C07F 15/00	(2006.01)	C07F	15/00	A
C07F 15/02	(2006.01)	C07F	15/00	D
		C07F	15/02	

請求項の数 6　(全 26 頁)

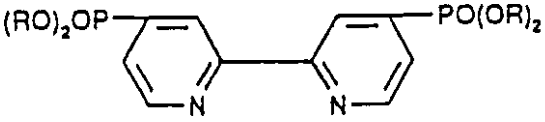
(21)出願番号　特願平7-528087
(86)(22)出願日　平成6年5月2日(1994.5.2)
(65)公表番号　特表平10-504521
(43)公表日　平成10年5月6日(1998.5.6)
(86)国際出願番号　PCT/IB1994/000088
(87)国際公開番号　WO1995/029924
(87)国際公開日　平成7年11月9日(1995.11.9)
審査請求日　平成13年4月27日(2001.4.27)

(73)特許権者
エコール　ポリテクニーク　フェデラル　ドゥ　ローザンヌ（エーペーエフエル）
スイス国，ツェーハー－１０１５　ローザンヌ，ウクブラン　（番地なし）
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　西山　雅也
(72)発明者　グレッツェル，ミカエル
スイス国，ツェーハー－１０２５　サン－スルピス，シュマン　デュ　マルキサ　７アー

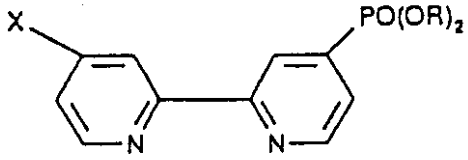
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ホスホン酸化ポリピリジル化合物及びその錯体

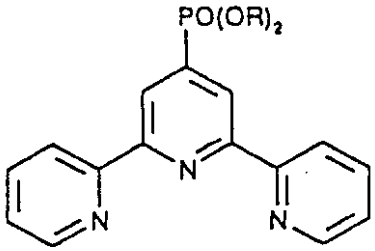
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下式１～３で表される化合物。



(1)



(2)



(3)

（上式中、Ｒは水素又はC_{1-30}アルキルであり、
Ｘは水素、ハロゲン又はC_{1-30}アルキルである）

【請求項２】
前記ハロゲンが塩素又は臭素である、請求項１記載の化合物。

【請求項３】
遷移金属と請求項１に記載の式１～３で表わされる少なくとも１種の化合物をリガンドとして含む金属錯体。

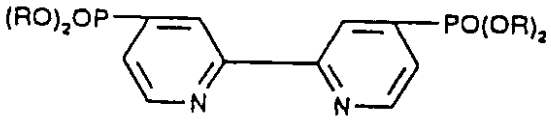
【請求項４】
前記遷移金属がＲｕ，Ｏｓ，Ｆｅ，Ｒｅ、及びＴｃからなる群より選ばれる、請求項３記載の金属錯体。

【請求項５】
前記遷移金属が、Ｒｕ（II），Ｏｓ（II），Ｆｅ（II），Ｒｅ（Ｉ）、Ｔｃ（Ｉ）、Ｔｃ（II）、Ｔｃ（III）、Ｔｃ（IV）、及びＴｃ（Ｖ）からなる群より選ばれる、請求項３記載の金属錯体。

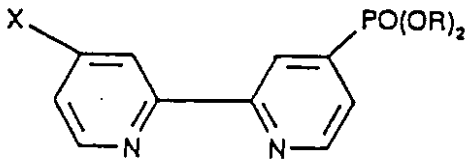
【請求項６】
下式４～13で表わされる金属錯体。
［ＭＬＬ’$(X^1)_2$］　（４）
（上式中、ＭはＲｕ（II）、Ｏｓ（II）、Ｆｅ（II）、Ｒｅ（Ｉ）又はＴｃ（Ｉ）であり、
Ｌは以下に規定のＬａであり、Ｌ’は以下に規定のＬａ、Ｌｂ、Ｌｆ、Ｌｇ、ＬｈもしくはＬｉであり、
X^1はＮＣＳ$^-$、Ｃｌ$^-$、Ｂｒ$^-$、Ｉ$^-$、ＣＮ$^-$、ＮＣＯ$^-$、NCN_2^-、H_2O、$P(R_1)_3$、$P(R_1)_2$を含むリガンドの群より選ばれ、R_1は未置換C_{1-30}アルキル、未置換フェニル、C_{1-4}アルキル、C_{1-4}アルコキシもしくはハロゲンで置換したフェニル、未置換ピリジン又はビニル、１級、２級及び３級アミン、ＯＨ及びC_{1-30}アルキルより選ばれる１つの基で置換したピリジンである）
［ML_3］　（５）
（上式中、Ｍは上記規定と同じであり、ＬはＬａもしくはＬｂである）
［MLL'_2］　（６）
（上式中、Ｍは上記規定と同じであり、

ＬはＬａであり、
Ｌ’は以下に規定のＬｂ、Ｌｆ、Ｌｇ、ＬｈもしくはＬｉである）
［ML_2L'］　（７）
（上式中、Ｍは上記規定と同じであり、
ＬはＬａであり、
Ｌ’は以下に規定のＬｂ、Ｌｆ、Ｌｇ、ＬｈもしくはＬｉである）
［ML_2］　（８）
（上式中、Ｍは上記規定と同じであり、
Ｌは以下に規定のＬｃである）
［ＭＬＬ’］　（９）
（上式中、Ｍは上記規定と同じであり、
ＬはＬｃであり、
Ｌ’はＬｅ～Ｌｊである）
［$MLL'X^1$］　(10)
（上式中、Ｍ及びX^1は上記規定と同じであり、
ＬはＬａであり、
Ｌ’はＬｅ～Ｌｊである）
［$MLL'X^1$］　(11)
（上式中、Ｍ及びX^1は上記規定と同じであり、
ＬはＬｃであり、
Ｌ’はＬａ、Ｌｂ、Ｌｆ、Ｌｇ、ＬｈもしくはＬｉである）
［$L_2M\{NCM'L'_2CN\}_2$］　(12)
（上式中、Ｍは上記規定と同じであり、
Ｍ’はＲｕ（II）、Ｏｓ（II）、もしくはＲｅ（Ｉ）であり、
ＬはＬａであり、
Ｌ’はＬａ、Ｌｂ、Ｌｆ、Ｌｇ、ＬｈもしくはＬｉである）
［$LM\{NCM'L'_2CN\}_3$］　(13)
（上式中、Ｍ及びＭ’は上記規定と同じであり、
ＬはＬｃであり、
Ｌ’はＬａ、Ｌｂ、Ｌｆ、Ｌｇ、ＬｈもしくはＬｉである）ここで上記Ｌａ～Ｌｊは下式で表される。

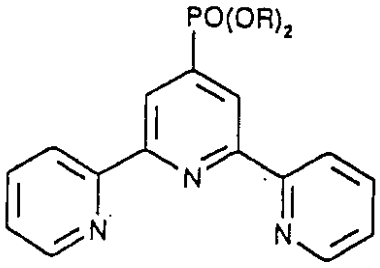
リガンドＬａ



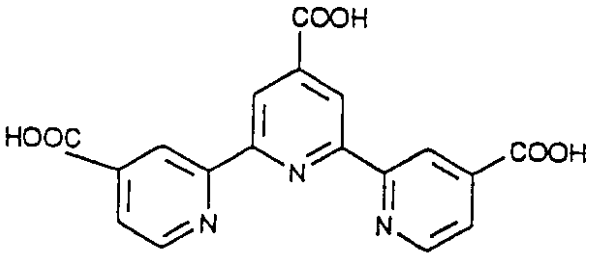
リガンドＬｂ



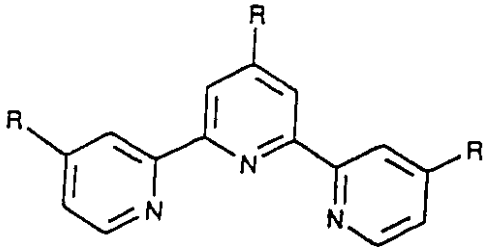
リガンドＬｃ



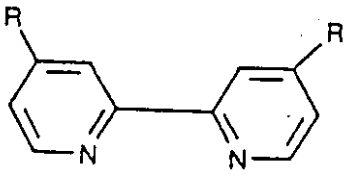
リガンドＬｄ



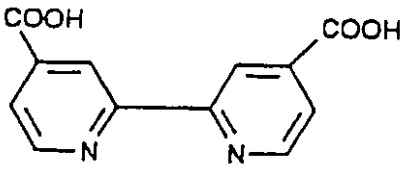
リガンドＬｅ



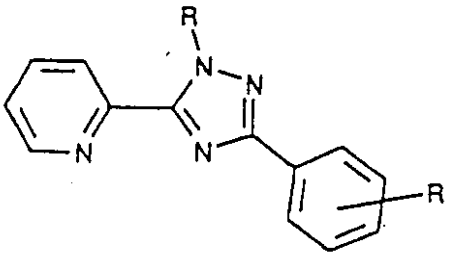
リガンドＬｆ



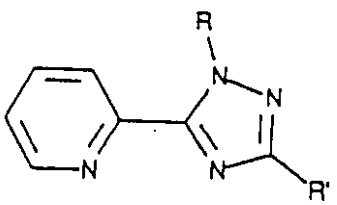
リガンドＬｇ



リガンドＬｈ

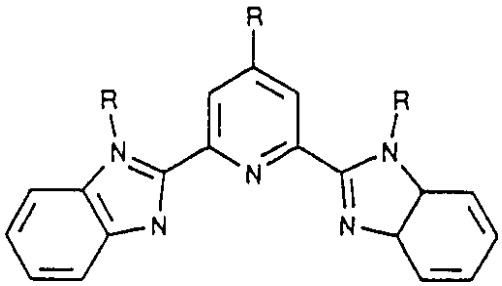


リガンドＬｉ



（上式中、Ｒ’はC_{1-30}アルキルもしくはフェニルである）

リガンドＬｊ



（上式中、各Ｒ及びＸは独立に請求項１における規定と同じである）

【発明の詳細な説明】

本発明は、多くの用途を有する新規ホスホン酸化されたポリピリジル化合物及びその錯体の合成に関する。例えば、この金属錯体は、種々の元素、特に遷移金属との錯体を形成するためのリガンドとして作用する。このポリピリジル錯体のホスホネート基は、独特なかつ望ましい特性を有する遷移金属錯体を与える。従って、酸化官能基、例えば酸化物の表面への錯体の特異的結合が達成される。そのような表面結合の形成はとても重要である。遷移金属－ホスホン酸化されたポリピリジルリガンド錯体は染料として用いられる。ホスホネート基は所望の基材の表面における染料の固定を促進する。そのようなホスホネート改質錯体は多くの系において用いることができる。

特に重要なものは、光ガルバノ電池における増感剤としてのこの錯体の用途である。そのような系において、遷移金属－ホスホン酸化されたポリピリジルリガンド錯体はTiO_2のような半導体酸化物にコートされる。ホスホネート基のため、酸化物表面へのホスホン酸化されたポリピリジルリガンド錯体の接着は著しく強く、可視光の電気エネルギーへの転化に対しこの錯体を特に有効にする。

増感剤としての遷移金属－ホスホン酸化されたポリピリジルリガンド錯体の適用は特に重要であるが、このポリピリジル化合物（例えばその非金属錯体の形態）及びホスホネート結合基を有する錯体の優れた特性が用いられる他の用途（以下に記載する）がある。

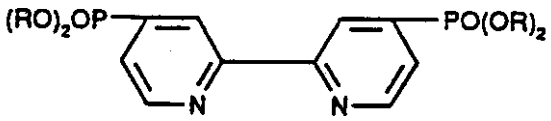
ホスホン酸化された二もしくはポリピリジル錯体は金属表面にグラフトし、その腐食を抑制する。これは金属表面において酸化体による攻撃から保護するキレートを形成するためである。

生体系に存在する物質、すなわち酸化カルシウムのような生体の骨格と結合を形成する物質に対するホスホネート基の接着は、このリガンドのより広範囲な適用を可能にする。

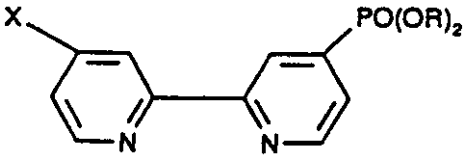
特に、このホスホン酸化されたポリピリジルリガンドは単独でもしくは放射活性テクネチウムのような元素との錯体形態で、腫瘍病の診断剤もしくは治療薬として、抗癌剤として及びバイオセンサーとして用いてよい。

本発明により、金属を含まないもしくは金属錯体の形態の二もしくはポリピリジルホスホネートが提供される。

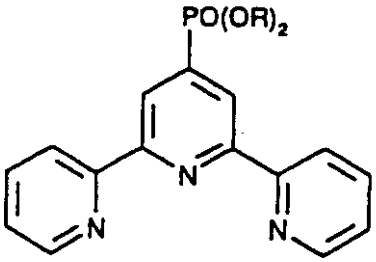
詳細には、下式１～３の化合物が提供される。



(1)



(2)

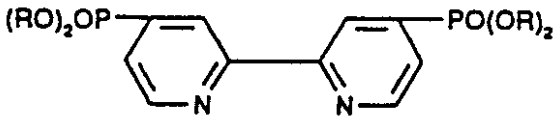


(3)

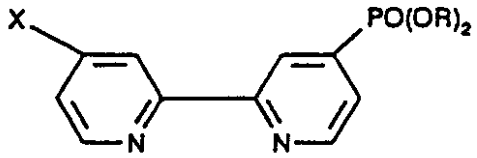
（上式中、Ｒは水素又はC_{1-30}アルキルであり、
Ｘは水素、ハロゲン（好ましくはＣｌもしくはＢｒ）又はC_{1-30}アルキルである）
好ましくは、上記の式１～３の化合物である少なくとも１種のリガンドを含む金属錯体が提供される。
好ましくは、そのような金属錯体の金属は遷移金属であり、より好ましくはＲｕ、Ｏｓ、Ｆｅ、ＲｅもしくはＴｃ、とりわけＲｕ（II）、Ｏｓ（II）、Ｆｅ（II）、Ｒｅ（Ｉ）又はＴｃ（Ｉ）、（II）、（III）、（IV）、もしくは（Ｖ）からなる群より選ばれる。
さらに本発明により、下式４～13の金属錯体が提供される。
［ＭＬＬ’（X^1）$_2$］　（４）
（上式中、ＭはＲｕ（II）、Ｏｓ（II）、Ｆｅ（II）、Ｒｅ（Ｉ）又はＴｃ（Ｉ）であり、
Ｌは以下に規定のＬａであり、Ｌ’は以下に規定のＬａ、Ｌｂ、Ｌｆ、Ｌｇ、ＬｈもしくはＬｉであり、
X^1はＮＣＳ$^-$、Ｃｌ$^-$、Ｂｒ$^-$、Ｉ$^-$、ＣＮ$^-$、ＮＣＯ$^-$、H_2O、Ｐ（R_1）$_3$、Ｐ（R_1）$_2$を含むリガンドの群より選ばれ、R_1は未置換C_{1-30}アルキル、未置換フェニル、C_{1-4}アルキル、C_{1-4}アルコキシもしくはハロゲンで置換したフェニル、未置換ピリジン又はビニル、１級、２級及び３級アミン、ＯＨ及びC_{1-30}アルキルで置換したピリジンである）
［ML_3］　（５）
（上式中、Ｍは上記規定と同じであり、ＬはＬａもしくはＬｂである）
［ＭＬＬ’$_2$］　（６）
（上式中、Ｍは上記規定と同じであり、
ＬはＬａであり、
Ｌ’は以下に規定のＬｂ、Ｌｆ、Ｌｇ、ＬｈもしくはＬｉである）
［ML_2L'］　（７）
（上式中、Ｍは上記規定と同じであり、
ＬはＬａであり、
Ｌ’は以下に規定のＬｂ、Ｌｆ、Ｌｇ、ＬｈもしくはＬｉである）
［ML_2］　（８）
（上式中、Ｍは上記規定と同じであり、
Ｌは以下に規定のＬｃである）

［ＭＬＬ’］　（９）
（上式中、Ｍは上記規定と同じであり、
ＬはＬｃであり、
Ｌ’はＬｅ～Ｌｊである）
［ＭＬＬ’X^1］　（10）
（上式中、Ｍ及びX^1は上記規定と同じであり、
ＬはＬａであり、
Ｌ’はＬｅ～Ｌｊである）
［ＭＬＬ’X^1］　（11）
（上式中、Ｍ及びX^1は上記規定と同じであり、
ＬはＬｃであり、
Ｌ’はＬａ、Ｌｂ、Ｌｆ、Ｌｇ、ＬｈもしくはＬｉである）
［$L_2M\{NCM'L'_2CN\}_2$］　（12）
（上式中、Ｍは上記規定と同じであり、
Ｍ’はＲｕ（II）、Ｏｓ（II）、もしくはＲｅ（Ｉ）であり、
ＬはＬａであり、
Ｌ’はＬａ、Ｌｂ、Ｌｆ、Ｌｇ、ＬｈもしくはＬｉである）
［$LM\{NCM'L'_2CN\}_3$］　（13）
（上式中、Ｍ及びＭ’は上記規定と同じであり、
ＬはＬｃであり、
Ｌ’はＬａ、Ｌｂ、Ｌｆ、Ｌｇ、ＬｈもしくはＬｉである）ここで上記Ｌａ～Ｌｊは下式で表される。

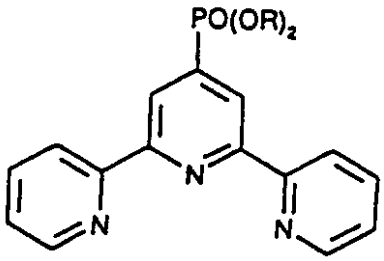
リガンドＬａ



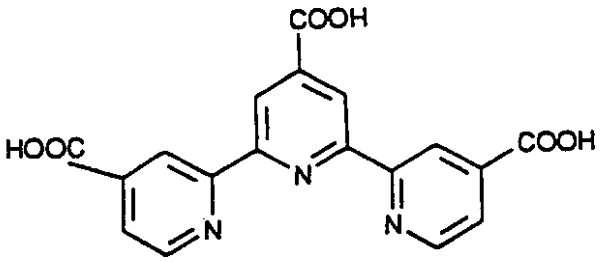
リガンドＬｂ



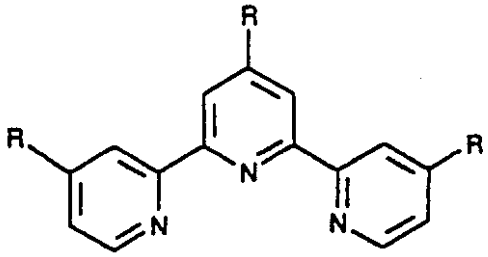
リガンドＬｃ



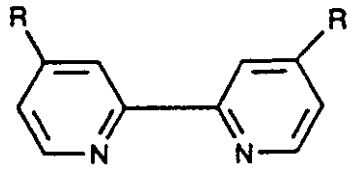
リガンドＬｄ



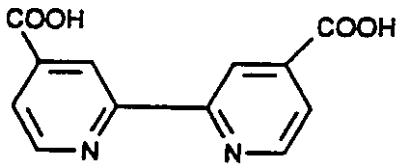
リガンドＬｅ



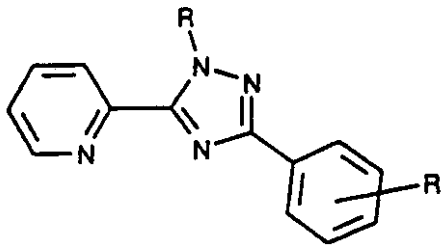
リガンドＬｆ



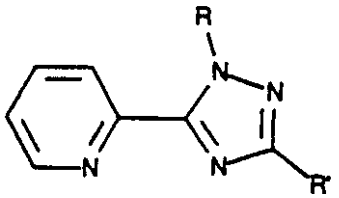
リガンドＬｇ



リガンドＬｈ

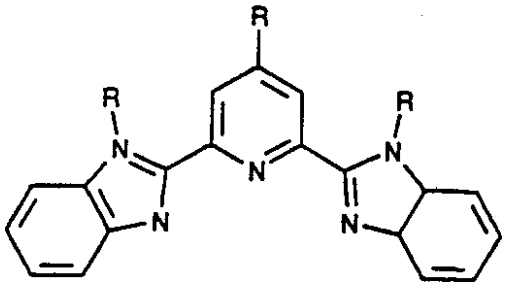


リガンドＬｉ



（上式中、Ｒ’はC_{1-30}アルキルもしくはフェニルである）

リガンドＬｊ



（上式中、各Ｒ及びＸは独立に上記規定と同じである）

本発明の一態様は、光ガルバノ電池における本発明に係る新規遷移金属錯体の使用に関する。この錯体は二酸化チタン上にコートされ、可視光の電気エネルギーへの変換においてこのデバイスを有効にする。

二酸化チタンフィルム（層）はその半導電性について知られており、この特性は光電池においてそれを有効なものとする。しかしながら、二酸化チタンは禁止帯（バンドギャップ）の幅が大きく、スペクトルの可視領域の光を吸収しない。太陽電池においては、太陽が放出する光の波長、すなわち300～2000nmにおいて光を捕捉する光増感剤が二酸化チタンフィルムにコートされている。熱力学を考慮すると、820nm以下の波長の放出された光子のすべてが光増感剤に吸収された場合に、太陽エネルギーの電気への変換が最も効率的に達成される。従って、太陽エネルギー変換のための最適の色素は800nm付近に吸収立ち上がりを有するべきであり、吸収スペクトルは可視スペクトル全体をカバーするようなものであるべきである。

有効な太陽光エネルギー変換の第二の要件は、光を吸収しエネルギーがリッチな状態となった色素が、単位量子効率(unit quantumyield)で二酸化チタンフィルムの伝導帯に電子を放出できることである。これは、色素が好適な結合基により二酸化チタンの表面に結合していることを必要とする。この結合基の機能は、色素の発色団と半導体の伝導帯の間の電子結合を与えることである。このタイプの電子結合は色素の励起状態と伝導帯の間の電子移動を促進するために必要である。好適な結合基はπ導電性置換基、例えばカルボキシレート基、シアノ基、ホスフェート基又はπ導電性を有するキレート基、例えばオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及びα－ケトエノレートである。

本発明に係る錯体により光放出された電子は、光電池を作動させた際に外部回路に伝えられる電流を発生する。

本発明により、１以上の二酸化チタン層（好ましくは多孔質の高表面積）が設けられた基材（好ましくはガラス板、透明ポリマーシートもしくは金属表面）上に付着された導電性の層（好ましくは光透過性）を含み、TiO_2層に光増感剤として上記の式４～13の金属錯体が塗布されていることを特徴とする光電池が提供される。

さらに本発明により、

i)２つの電極、その１つは透明でありかつ少なくとも60％の可視光透過率を有し、この２つの電極はその間に電解質を収容するレセプタクルを形成するように配置されており、他方の電極は光増感剤がコートされた二酸化チタンのフィルム（好ましくは高表面積）を有している、及び

ii)電池で発生した電流を通す手段

を含み、光増感剤が上記式４～13の金属錯体であることを特徴とする光電池が提供される。

好ましくは、本発明に係る光電池は

i)二酸化チタンのフィルム（このフィルムは好ましくは0.1～50ミクロンの厚さを有する）が設けられかつこのフィルムに光増感剤がコートされている導電性の第一のプレート、及び

ii)電解質の薄層により第一のプレートから隔離されている、TiO_2フィルムを有さない導電性の第二のプレート、ここで少なくとも１つのプレートの可視光透過率は少なくとも

60%である（好ましくは太陽光に対し）、
を含み、光増感剤が上記式４～13の金属錯体であることを特徴とする。
第二のプレート（対極としても知られている）に電気触媒の薄層（好ましくは厚さ10ミクロン以下）をコートしてもよい。この電気触媒の役割は、対極から電解質への電子の移動を促進することである。対極の他の可能な変更は、第一のプレート及び電解質を通過した光に対してこの対極を反射性にすることである。
さらに、ガラスプレートの外側に、TiO_2層、色素及び電解質をＵＶ光から保護して長期間の安定性を与えるために、プラスチック、例えばポリスチレン（ＰＳ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）もしくは好ましくはポリカーボネート（ＰＣ）をコートしてもよい。
好ましくは、電解質はレドックス系（電荷移動リレーとして作用する）を含む。
好ましくはそのような系は、沃素／沃素溶液、フッ素／フッ素溶液、ヒドロキノン溶液、又は欠陥電子（ホール）を移動することのできる遷移金属錯体の溶液を含む。電解質に存在するこの電荷移動リレーは１つの電極から他の電極へ電子を移動させる。これは純粋な媒介として作用し、電池の操作の間化学変化を受けない。
本発明に係る光電池の電解質は、二酸化チタン表面に設けられた色素が溶解しないような有機溶媒に溶解されていることが好ましい。これは電池が長期間の安定性を有するという利点を有する。
電解質用の好ましい溶媒は、限定するものではないが、水及び有機溶媒、例えばC_{2-15}アルコール及びこれらの混合物、不揮発性溶媒、例えば3-メチル（2-オキサゾリジノン）（ＮＭＯ）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（ＤＭＥＮ）、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びメチルピロリジノン、不揮発性溶媒と粘度低下溶媒、例えばアセトニトリル、エチルアセテートもしくはテトラヒドロフランの混合物を含む。他の溶媒はジメチルスルホキシドもしくはジクロロエタンである。混和性であれば、上記のあらゆる混合物を用いてもよい。
好ましくは、二酸化チタンフィルムは１より大きな粗度ファクターを有しており、この粗度ファクターはみかけの表面積に対する真の表面積の比として規定される。より好ましくは、粗度ファクターは10～1000であり、最も好ましくは50～500である。好ましくは、二酸化チタン層は２つの方法のうち１つを用いて伝導層の表面に設けられる。１つの方法は、Stalder and AugustynskiのJ. Electrochem. Soc. 1979, 126: 2007及び適用例Ａに記載されているゾルーゲル法である。他の方法は、適用例Ｂ及びＤに記載されているコロイド法である。
ゾルーゲル法において、二酸化チタンの最後の３つのみ、最後の２つもしくは最上部層のみに15重量％以下の二価もしくは３価金属がドープされることが好ましい。しかしながら、とても薄いトップ酸化物層の形態の純粋なドープ剤を付着させることも有利である。後者の場合、半導体－電解質接合部において電流の漏れを防ぐブロック層が形成される。
すべてのTiO_2層は適用例Ａに記載のゾルーゲル法により形成する。
好ましくは、設けられるTiO_2層の数は10～11である。好ましくは、TiO_2フィルムの全厚さは５～50ミクロン（より好ましくは10～20ミクロン）である。
本発明に係る電池の透明なプレートに用いられるガラスもしくはポリマープレートは、このプレートが好ましくは60～99%、より好ましくは85～95%の可視光透過率を有するように、光透過性電気伝導層が設けられるどのような透明なガラスもしくはポリマーであってもよい。好ましくは、この透明な導電性層は10オーム／cm^2未満、好ましくは１～10オーム／cm^2の表面抵抗を有する。好ましくは、本発明に係る光電池に用いられる透明な導電性層は、約0.8原子パーセントのフッ素がドープされた二酸化チタンより形成されており、この層は低コストソーダ石灰フロートガラスより形成された透明な基材上に設けられている。このタイプの導電性ガラスは、商品名ＴＣＯガラスとして旭硝子株式会社より入手できる。この透明な導電性層はガラス基材上に設けられた、５％以下の酸化錫がドープされた酸化インジウムより形成してもよい。これは商品名ＩＴＯガラスとしてBalzersより入手可能である。

光増感層は、TiO_2層に以下に記載の本発明の色素を塗布することにより形成される。
本発明に係る錯体は、導電性ガラス基材上に15～30nmのサイズのコロイドチタン粒子を焼結することにより形成された、内部表面積の大きな（粗度ファクター約1000）ナノ構造のTiO_2フィルム（厚さ８～12μm）用の電荷移動増感剤として作用する。シス－ジチオシアナトビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ホスホン酸化)-ルテニウム（II）の特性が特に良好である。10μの単層がコートされたナノ構造TiO_2フィルムはとても良好に可視光を捕らえ、その吸収限界値は約800nmである。
電流への入射光子の転化率は大きなスペクトル範囲においてほぼ定量的である。このフィルムは光反射性対極を備えた薄層再生型太陽電池に組み込んでもよい。
色素でカバーされたフィルムを4-t-ブチルピリジンで処理することにより開路電圧が有効に高められる。色素の長期間安定性及び電力出力に対する温度の効果も研究されている。初めて、簡単な分子光吸収剤をベースとするデバイスが、従来の珪素をベースとする光電池に匹敵する転化効率を達成する。
トリス(2,2'-ビピリジル）ルテニウム（II）及びその同族体はレドックス増感剤として研究されてきたが、ビス(2,2'-ビピリジル）ルテニウム（II）同族体の励起状態レドックス特性についてはほとんど知られていない。これは、この化合物の励起状態の存在時間が短すぎて同種の二分子電子移動反応をとらえることができないからである。しかしながら、他の電荷移動法がそのような増感剤により開始されるかもしれない。それは、その方法がとても短時間で起こるからである。その化学的安定性及び半導性固体との界面電荷交換の容易さは別として、この錯体が広く研究されているトリスピリジルＲｕ（II）同族体よりもすぐれた大きな可視光収容能を有することが見出され、太陽エネルギー変換装置に有効なものとなった。
本発明は、分子もしくはイオン性物質へのホスホネートを介したリガンドの結合が固体と同様に起こる、この化合物の使用にも関する。
適用領域は以下のとおりである。
１．分子もしくはポリマー、ＤＮＡ、ＲＮＡ、又は他のポリヌクレオチド。この用途は、核酸の光開裂もしくはサイト特異的突然変移生成を起こす遷移金属をベースとする光活性もしくはレドックス中心を含む。
２．例えばZr^{4+}、Ca^{2+}、及びCu^{2+}を含むもののようなイオン性用途。この用途は、腫瘍病の治療もしくは骨を兆滴とする診断薬を含む。Zr^{4+}単層及び多層エンジニアリングは極薄のコンデンサーもしくは絶縁体として用いるためのＺｒホスホネート化合物をベースとしている。
３．例えばTiO_2、ＺｎＯ、Nb_2O_5、Fe_2O_3、In_2O_3及び他の半導性酸化物のような酸化物の使用。ホスホン酸化二及びポリピリジル化合物は、光電池、バイオセンサー及び電気クロムデバイス(electrochromic device）に用いるための遷移金属増感及びレドックスリレー用のリガンドとして用いられる。
最も一般的な骨格造影剤は、ジホスホネートとの^{99m}Ｔｃ錯体である。臨床上用いられているジホスホネートリガンドのあるものは、ピロホスホネート、メチレンジホスホネート、ヒドロキシメチレンジホスホネート、1-ヒドロキシエチリデンジホスホネートである。これらのリガンドはテクネチウム金属と骨のカルシウムとの間の架橋として作用する。上記Ｔｃ金属とのリガンドを投与すると、新たに形成された、もしくは癌になった骨の高いカルシウムターンオーバーのサイトにおいて骨中に蓄積する。新たに形成される骨の比較的高い取り込みは骨の癌の診断にとても有効である。臨床的に用いられるＴｃ錯体の化学構造及び酸化状態は完全には解明されていない。
本発明は、^{99m}Ｔｃ金属と骨カルシウムの間の架橋としてのホスホン酸化ポリピリジルリガンドの使用を含む。式１及び３のリガンドを使用することにより、^{99m}Ｔｃ放射性医薬品の錯体を製造することができ、この錯体を投与するとインビボ(in vivo）において解離せず、放射活性を失うことなく標的とする領域に選択的に蓄積することができる。
本発明を以下の実施例によりさらに説明する。
実施例１

2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）（式１の化合物）の製造
0.47gの4,4'-ジブロモ-2,2'-ビピリジン(1.5mmol)(G.Maerker,F.H.CaseのJ.Am.Chem.Soc. 1958, 80, 2745に記載）、0.18gのパラジウムテトラキストリフェニルホスフィン(0.15mmol)、0.56gの亜リン酸ジエチル(4.1mmol)及び0.42gのトリエチルアミン(4.15mmol)をアルゴンを充填した、コールドフィンガー(10cm)及び磁気攪拌機を備えた５mlのフラスコに入れた。これを98℃の油浴上で３時間加熱した。シリカゲルプレートのＴＬＣ（ＤＣＭ：ＭｅＯＨ（10：１）、Ｒｆ Ｌａ＝0.64）で反応をモニターした。これを室温に戻し、固化した混合物を８mlのジクロロメタン：メタノール（１：１）に加え、10分間攪拌した。これを減圧下で蒸発させ乾燥した。
残留物をシリカゲルカラム（ＤＣＭ：ＭｅＯＨにより勾配溶出）でクロマトグラフにかけ2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）（Ｌａ）を含む画分を蒸発させ乾燥した（0.27g、53%（未反応4,4'-ジブロモ-2,2'-ビピリジンについて補正した））。初期の画分から未反応出発物質が回収された(0.1g)。
^{1}H-NMR($CDCl_3$):1.36(12H,t,7Hz), 4.20(8H,m), 7.72(2H,ddd,14Hz,5Hz,1Hz), 8.77(2H,dt,14Hz,1Hz), 8,84(2H,dt,5Hz,1Hz)ppm
^{13}C-NMR($CDCl_3$):16.34(d, $^{3}J_{C-P}$=5Hz), 62.79(d, $^{3}J_{C-P}$=5Hz), 122.84(d, $^{3}J_{C-P}$=9Hz), 125.65(d, $^{3}J_{C-P}$=9Hz), 138.72(d, $^{3}J_{C-P}$=186Hz), 149.58(d, $^{3}J_{C-P}$=13Hz), 155.71(d, $^{3}J_{C-P}$=14Hz)ppm
^{31}P-NMR($CDCl_3$):15.06ppm
MS(IC):m/e(rel.int.)429(M+1,44.82), 428(M+,5.7), 386(19.8), 355(5.0), 335(5.9), 321(3.2), 320(24.8), 314(9.0), 305(4.9), 292(100), 291(4.9), 281(9.3), 264(4.5), 248(5.3), 236(13.9), 218(8.1), 217(3.2), 216(8.5), 211(2.6), 188(14.7), 176(9.5), 157(10.7), 151(3.6), 147(4.3), 109(8.3), 98(15.5)
$C_{18}H_{26}N_2O_6P_2$ 428.36
計算値：Ｃ50.47,Ｈ6.12, Ｎ6.54, Ｐ14.46 %
実測値：Ｃ50.67,Ｈ6.25, Ｎ6.69, Ｐ14.50 %
（ジエチルピリジン-3-ホスホネートの合成：T.Hirao, T.Masunaga, Y.Ohshiro, T.Agawa, Synthesis, 1981, 56)
実施例２
ジエチル-4-ブロモ-2,2'-ビピリジン-4'-ホスホネート（式２の化合物）の製造
2.0gの4,4'-ジブロモ-2,2'-ビピリジン(6.4mmol)、0.9gのパラジウムテトラキストリフェニルホスフィン(0.8mmol)、3.14gの亜リン酸ジエチル(23mmol)及び2.34gのトリエチルアミン(23mmol)をアルゴンを充填した、コールドフィンガー(10cm)及び磁気攪拌機を備えた50mlのフラスコに入れた。これを98℃の油浴上で３時間加熱した。シリカゲルプレートのＴＬＣ（ＤＣＭ：ＭｅＯＨ（10：１）、Ｒｆ Ｌａ＝0.73）で反応をモニターした。これを室温に戻し、固化した混合物を23mlのメタノールに加え、10分間攪拌し、減圧下で蒸発させ乾燥した。
残留物をシリカゲルカラム（ＤＣＭ：ＭｅＯＨにより勾配溶出）でクロマトグラフにかけ、ジエチル-4-ブロモ-2,2'-ビピリジン-4'-ホスホネート（Ｌｂ）を含む画分を蒸発させ乾燥した（0.79g、40%）。
より極性の高い画分2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）（Ｌａ）（0.97g、44%）が白色固体として単離された。初期の画分から未反応出発物質が回収された(0.34g、６%）。
^{1}H-NMR($CDCl_3$):1.20(6H,t,7Hz), 4.05(4H,m), 7.32(1H,dd,5Hz,2Hz), 7.56(1H,ddd,13Hz,5Hz,2Hz), 8.32(1H,d,5Hz), 8,44(1Hz,DT,$^{3}J_{p-H}$=15Hz,1.5Hz), 8.65(1Hz,DT,5Hz,1.5Hz)ppm
^{13}C-NMR($CDCl_3$):16.02(d, $^{3}J_{C-P}$=6Hz), 62.39(d, $^{2}J_{C-P}$=6Hz), 122.52(d, $^{3}J_{C-P}$=10Hz), 124.18(s), 125.34(d, $^{3}J_{C-P}$=8Hz), 126.87(s), 133.49(s), 138.44(d, $^{1}J_{C-P}$=187Hz), 149.10(d, $^{3}J_{C-P}$=13Hz), 149.65(s), 154.78(d, $^{3}J_{C-P}$=13Hz), 156.05(s)ppm
^{31}P-NMR($CDCl_3$):14.82ppm

MS(IC):m/e(rel.int.)373(2.5), 372(9.3), 371(3.3), 370(M+,8.8), 328(20.9), 326(20.0), 299(17.5), 297(17.8), 264(10.4), 262(16.5), 237(12.3), 236(100), 235(23.2), 234(98.9), 208(9.4), 127(6.8)

$C_{14}H_{16}N_2BrO_3P$ 371.17

計算値：C45.30,H4.34, Br21.53,N7.55, P8.34%

実測値：C45.35,H4.38, Br21.41,N7.61, P8.39%

実施例３

ジエチル-2,2':6,2"-テルピリジン-4-ホスホネート（式３の化合物）の製造

2.55gの4'-ブロモ-2,2':6,2"-テルピリジン(8.2mmol)、0.6gのパラジウムテトラキストリフェニルホスフィン(0.5mmol)、1.9gの亜リン酸ジエチル(2.04g,15mmol)及び1.52gのトリエチルアミン(2.1ml, 15mmol)をアルゴンを充填した、コールドフィンガー(19cm)及び磁気攪拌機を備えた50mlの丸底フラスコに入れた。これを95℃の油浴上で３時間加熱し、室温に戻した。固化した混合物を25mlのメタノールに加え、シリカゲルカラム（ＤＣＭ：ＭｅＯＨにより勾配溶出）でクロマトグラフにかけた。ジエチル-2,2':6,2"-テルピリジン-4-'ホスホネートを含む画分を蒸発させ乾燥した（1.7g)。

初期の画分から未反応出発物質が回収された(0.57g、72.3%（未反応4'-ブロモ-2,2'6'、2"-テルピリジンについて補正した））。

ｍｐ：140℃／152℃（エタノール）

^{1}H-NMR($CDCl_3$):1.35(6H,t,7Hz), 4.21(4H,m), 7.30(2H,ddd,7.5Hz,5Hz,2Hz), 7.82(2H,dt,8Hz,2Hz), 8.56(2H,d,8Hz), 8.68(2Hz,d,4.5Hz), 8.82(2Hz,d, $^3J_{p-H}$=14Hz)ppm

^{13}C-NMR($CDCl_3$):16.29(d, $^3J_{C-P}$=6Hz), 62.58(d, $^2J_{C-P}$=6Hz), 122.11(s), 122.58(d, $^3J_{C-P}$=10Hz), 124.00(s), 136.70(s), 139.54(d, $^1J_{C-P}$=186Hz), 149.20(s), 155.27(d, $^4J_{C-P}$=2Hz), 155.79(d, $^4J_{C-P}$=2Hz), 155.79(d, $^3J_{C-P}$=14Hz)ppm

^{31}P-NMR($CDCl_3$):15.59ppm

MS(El):m/e(rel.int.)370(6.8), 369(M^+,29.1), 339(2.8), 324(1.1), 312(2.0), 308(1.0), 262(2.2), 261(11.5), 260(6.3), 259(2.3), 234(18.6), 233(100), 232(7.6), 221(1.5), 156(2.0), 155(5.1), 130(2.3), 129(12.5), 127(15.9), 105(2.3), 102(2.7), 101(2.1), 75(2.7)

$C_{19}H_{20}N_3O_3P$ 369.36

計算値：C61.79,H5.46, N11.38,P8.39%

実測値：C61.86,H5.42, N11.27,P8.50%

実施例４

2,2':6',2"-テルピリジン-4,4',4"-トリカルボン酸（式Ｌｄの化合物）の製造

ピリジン（3.7ml)中の278mgの4,4',4"-トリメチル-2,2':6'、2"-テルピリジン(1mmol)(P.E.Posevear, W.H.F.SasseのJ.Het.Chem., 1971, 8, 483により製造）の溶液を5.6mlのピリジン中の２．７ｇのテトラブチルアンモニウム過マンガン酸(7.5mmol)の溶液により、90℃において１時間45分かけて酸化した。これを室温において濾過し、溶媒を蒸発させ乾燥し、残留物を水（２×10ml）、ベンゼン（２×10ml）及びジクロロメタン(10ml)で連続的に処理した。

残留物を水(10ml)に入れ、エーテル（３×５ml）で抽出した。水相を蒸発させ乾燥し、さらに硝酸(70%、５ml）で140℃において、12時間ごとに硝酸を供給し（４×3ml）、酸化した。

上記温度において酸を蒸発させ乾燥した。アルカリ及び酸処理後、ｐＨ＝3.5において白色粉末が分離し、濾過し、水洗し、乾燥した(137mg)。^{1}H-及び^{13}C-NMRスペクトル(D_2O/NaOH 中）により、この生成物は2,2':6',2"-テルピリジン-4,4',4"-トリカルボン酸と4-メチル-2,2',6',2"-テルピリジン-4',4"-ジカルボン酸の４：１混合物であった。

実施例５

a)Ｌが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）である［$RuL_2(Cl)_2$］の合成

この錯体は、52.3mg(0。2mmol)の$RuCl_3 3H_2O$及び171.2mg(0.4mmol)のリガンド2,2'

-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）を15mlのＤＭＦ中で６時間還流することにより合成する。室温にした後、生成物を焼結したガラスに通して濾過する。濾液を真空下で蒸発させ、１：１アセトン／ジエチルエーテル混合物により［$RuL_2(Cl_2)$］を沈澱させる。結晶を濾別し、１：１アセトン／ジエチルエーテル混合物で２回洗浄し、次いで無水ジエチルエーテルで処理する。真空中で乾燥後、収率は76%である。

b)Ｌが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホン酸）である［RuL_2Cl_2］（式４の化合物）の合成

上記実施例５a)で得られた化合物を、４ＮのＨＣｌ中で窒素下６時間還流することにより加水分解する。この後、溶媒を蒸発させる。得られた固体を水に溶解し、同様に蒸発させる。この工程を2回繰り返し、ＨＣｌを完全に除去する。

c)Ｌが2,2'-ビピリジン-4,4'-ジホスホン酸である［$RuL_2(NCS)_2$］（式４の化合物）の合成

遮光下で205mg(0.2mmol)の［$RuL_2(Cl)_2$］を20mlのＤＭＦに溶解し、243mg(3mmol)のナトリウムチオシアネートを２mlの水に溶解し、これを上記溶液に加える。次いでこの反応混合物を磁気攪拌しながら窒素雰囲気で３時間加熱還流する。この後、反応混合物を冷却し、焼結ガラスを通して濾過する。

この濾液をロータリーエバポレーターで蒸発させ、得られた固体を水に溶解し、濾過する。この濾液に$HClO_4$(0.01mol)を、溶液のｐＨが１～２になるまで加える。このｐＨにおいて、錯体は完全に沈澱し、フラスコを冷蔵庫に12時間入れておく。反応フラスコを室温に戻した後、得られた固体を焼結ガラス上に集め、アセトン、次いでジエチルエーテルでよく洗浄する。この化合物を室温において真空下で３時間乾燥する。

実施例６

a)［$RuCl_2(DMSO)_4$](ＤＭＳＯ＝ジメチルスルホキシド）の合成

１ｇの三水和三塩化ルテニウムを５mlのＤＭＳＯ中で１時間還流する。この後、アセトンを加えると黄色の沈澱が得られる。分離したこの黄色の錯体をアセトン及びジエチルエーテルで洗浄する。収率は約80%である。

b)Ｌ’が4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンである[Ｒｕ（Ｌ’）$Cl_2(DMSO)_4$]の合成

１当量の［$RuCl_2(DMSO)_4$］及び１当量の4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンをクロロホルム中で１時間還流する。この溶液を冷却し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去する。得られた固体をアセトンに溶解し、濾過する。この濾液にジエチルエーテルを加えると黄色の沈澱が得られる。これをガラスフリット上に集め、エーテルで洗浄し、真空乾燥する。

Ｌが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）であり、Ｌ’が4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンである[Ｒｕ（Ｌ)(Ｌ’）$(CL)_2$の合成

１当量の[ＲｕＬ’（$Cl)_2(DMSO)_4$］（Ｌ’は4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンである）及び１当量の2,2'-ビピリジン-4,4"-ビス（ジエチルホスホネート）をジメチルホルムアミドに入れ、この混合物を遮光して３～４時間還流する。この後。この反応混合物を焼結ガラスを通して濾過する。この濾液を蒸発させ、得られた固体をアセトン／エーテルの１：１混合物で洗浄し、次いでジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥する。

d)Ｌが2,2'-ビピリジン-4,4'-ジホスホネートであり、Ｌ’が4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンである［Ｒｕ（Ｌ)(Ｌ’）（$Cl)_2$］の合成

これは実施例5bと同様にして製造する。

d)Ｌが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）であり、Ｌ’が4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンである［Ｒｕ（Ｌ)(Ｌ’）（$NCS)_2$］の合成

これは実施例5cと同様にして製造する。

実施例７

a)Ｌが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）である［RuL_3］（式５の化合物）の合成

これは、１当量の$RuCl_3 3H_2O$及び３当量の2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）を窒素下ＤＭＦ中で５時間還流することにより製造する。この後、ロータリ

ーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体を４NのＨＣｌ水溶液に溶解し、６～８時間還流する。ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体を0.01mlのＮａＯＨ水溶液に溶解する。希$HClO_4$を加えてこの溶液のｐＨを１～２にする。このフラスコを冷蔵庫に12時間入れておき、その後室温に戻し、沈澱を焼結ガラス上に集め、アセトンで、次いでジエチルエーテルでよく洗浄する。この化合物を室温において真空下で３時間乾燥する。

実施例８

a)Ｌ’がＬｈ（Ｒは水素もしくはC_{1-15}アルキルである）である［ＲｕＬ’$_2$（Ｃｌ）$_2$］の合成

これは実施例5aと同様にして製造する。

b)Ｌが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）であり、Ｌ’がＬｈ（Ｒは水素もしくはC_{1-15}アルキルである）である［ＲｕＬＬ’$_2$](式6の化合物）の合成

これは、１当量の［ＲｕＬ’$_2$（Ｃｌ）$_2$］及び1.5当量の2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）を窒素下ＤＭＦ中で５時間還流することにより製造する。この後、ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体を４NのＨＣｌ水溶液に溶解し、６～８時間還流する。ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体をエタノールジエチルエーテル混合物から再結晶させる。この化合物を室温において真空下で３時間乾燥する。

実施例９

a)Ｌが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）である［ＲｕL_2（Ｃｌ）$_2$］の合成

これは実施例5aと同様にして製造する。

b)Ｌが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス（ジエチルホスホネート）であり、Ｌ’がＬｈ（Ｒは水素もしくはC_{1-15}アルキルである）である［Ｒｕ（Ｌ）$_2$（Ｌ’)](式７の化合物）の合成

これは、１当量の［Ｒｕ（Ｌ）$_2$（Ｃｌ）$_2$］及び1.5当量のＬｈを窒素下ＤＭＦ中で５時間還流することにより製造する。この後、ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体を４NのＨＣｌ水溶液に溶解し、６～８時間還流する。ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体をＮａＯＨの0.01m水溶液に溶解する。希$HClO_4$を加えてこの溶液のｐＨを１～２にする。このフラスコを冷蔵庫に12時間入れておき、その後室温に戻し、沈澱を焼結ガラス上に集め、アセトンで、次いでジエチルエーテルでよく洗浄する。この化合物を室温において真空下で３時間乾燥する。

実施例10

a)Ｌがジエチル-2,2':6',2"-テルピリジン-4'-ホスホネートである［ＲｕL_2］（式８の化合物）の合成

これは、１当量の$RuCl_3 3H_2O$及び２当量よりわずかに多いジエチル-2,2":6',2"-テルピリジン-4'-ホスホネートを窒素下ＤＭＦ中で４時間還流することにより製造する。この後、ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体をエタノールジエチルエーテル混合物より再結晶させる。この化合物を室温において真空下で３時間乾燥する。

b)Ｌがジエチル-2,2':6',2"-テルピリジン-4'-ホスホネートである［ＲｕL_2］（式８の化合物）の合成

これは、実施例5cと同様にして製造する。

実施例11

a)Ｌがジエチル-2,2':6',2"-テルピリジン-4'-ホスホネートである［ＲｕＬ（Ｃｌ）$_3$］の合成

これは、200mg(0.77mmol)の$RuCl_3 3H_2O$及び284mg(0.77mmol)のリガンドＬｃを窒素下エチルアルコール中で１時間還流することにより製造する。この後、反応混合物を冷却し、得られた沈澱を焼結ガラス上に集める。この固体をエチルアルコール、次いでジエチルエーテルでよく洗浄し、真空下乾燥して90%以上の収率を得る。

b)Ｌがジエチル-2,2':6',2"-テルピリジン-4'-ホスホネートであり、Ｌ’がリガンドＬｅ

（Ｒは水素もしくはC_{1-15}アルキルである）より選ばれる［ＲｕＬＬ’］（式９の化合物）の合成
これは、１当量の［ＲｕＬ（Ｃｌ$)_3$］(Ｌは4-（ビス）エチルホスホン酸化-2,2',6',2"-テルピリジンである）及び１当量のＬｅ（Ｒは水素もしくはC_{1-15}アルキルである）を窒素下ＤＭＦ中で３時間還流することにより製造する。この後、ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体をエタノールジエチルエーテル混合物より再結晶させる。この化合物を室温において真空下で３時間乾燥する。
実施例12
a)Ｌがジエチル-2,2':6',2"-テルピリジン-4'-ホスホネートである［ＲｕＬ（Ｃｌ$)_3$］の合成
これは、実施例11aと同様にして製造する。
b)Ｌがジエチル-2,2':6',2″-テルピリジン-4'-ホスホネートであり、Ｌ’が4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンである［ＲｕＬＬ’（Ｃｌ))の合成
これは、200mg(0.35mmol)の実施例12aの生成物及び83mg(0.45mmol)4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンを窒素下20mlのＤＭＦ中で６時間還流することにより製造する。この後、反応混合物を冷却し、焼結ガラスを通して濾過する。ロータリーエバポレーターによりほとんどの溶媒を蒸発させ、ジエチルエーテルの添加により錯体を沈澱させる。この得られた沈澱を焼結ガラス上に集め、ジエチルエーテルでよく洗浄し、真空下乾燥する。
c)Ｌがジエチル-2,2':6',2″-テルピリジン-4'-ホスホネートであり、Ｌ’が4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンである［ＲｕＬＬ’（ＮＣＳ)]の合成
170mg(0.27mmol)の実施例12bの生成物を窒素下において20mlのＤＭＦに溶解する。この溶液にＮａＮＣＳ(300mg、3,7mmol)の水溶液２mlを加える。５時間還流後、この混合物を冷却し、焼結ガラスを通して濾過する。この溶液をロータリーエバポレーターにより５mlに濃縮する。この濃縮溶液にジクロロメテンを加え、沈澱を形成する。この得られた沈澱を焼結ガラス上で冷却し、CH_2Cl_2で、次いで水で洗浄し、真空下乾燥する。
実施例13
a)ＬがＬｊ（Ｒは水素もしくはC_{1-15}アルキルである）より選ばれる［ＲｕＬ（Ｃｌ）$_3$］の合成
これは、適当な試薬を用いて、実施例11aと同様にして製造する。
b)ＬがＬａ（Ｒはエチルである）より選ばれ、Ｌ’がＬｊ（Ｒは水素もしくはC_{1-15}アルキルである）より選ばれる［ＲｕＬＬ’(Ｃｌ)]の合成
これは、適当な試薬を用いて、実施例12bと同様にして製造する。
c)ＬがＬａ（Ｒはエチルである）より選ばれ、Ｌ’がＬｊ（Ｒは水素もしくはC_{1-15}アルキルである）より選ばれる［ＲｕＬＬ’(ＮＣＳ)]の合成
これは、適当な試薬を用いて、実施例12cと同様にして製造する。
実施例14
a)Ｌがリガンドａ（Ｒはエチルである）より選ばれる［$RuL_2(Cl)_2$］の合成
これは、適当な試薬を用いて、実施例５aと同様にして製造する。
b)Ｌがリガンドｆ（Ｒは水素もしくはC_{1-15}アルキルである）より選ばれる［RuL_2(Ｃｌ$)_2$］の合成
これは、適当な試薬を用いて、実施例５aと同様にして製造する。
c)Ｌがリガンドｆ（Ｒは水素もしくはC_{1-15}アルキルである）より選ばれる［RuL_2(ＣＮ$)_2$］の合成
これは、適当な試薬を用いて、実施例５cと同様にして製造する。
d)Ｌがリガンドａ（Ｒはエチルである）より選ばれ、Ｌ’がリガンドｆ（Ｒは水素もしくはC_{1-15}アルキルである）より選ばれる［L_2Ru{ＮＣＲｕＬ’$_2$（ＣＮ）}$_2$]の合成
これは、１当量の実施例14aの生成物及び2.5当量の実施例14cの生成物を窒素下ＤＭＦ中で５～８時間還流することにより製造される。必要な錯体は、アセトン／ジエチルエーテル混合物を添加し、溶出液としてエタノールを用いてアルミナカラムにより精製される。

実施例15
a)Ｌがジエチル-2,2':6',2"-テルピリジン-4'-ホスホネートである［ＲｕＬ（Ｃｌ）$_3$］の合成
これは、適当な試薬を用いて、実施例10aと同様にして製造する。
b)ＬがリガンドＬｆより選ばれる［ＲｕＬ’$_2$（ＣＮ）$_2$］の合成
これは、適当な試薬を用いて、実施例５cと同様にして製造する。
c)Ｌがジエチル-2,2':6',2"-テルピリジン-4'-ホスホネートであり、Ｌ’がリガンドＬｆ（Ｒはメチルである）より選ばれる［ＬＲｕ{ＮＣＲｕＬ’$_2$（ＣＮ）}$_3$]の合成
これは、１当量の実施例15aの生成物及び3.5当量の実施例15bの生成物を窒素下ＤＭＦ中で５～８時間還流することにより製造される。必要な錯体は、アセトン／ジエチルエーテル混合物を添加し、溶出液としてエタノールを用いてアルミナカラムにより精製される。ホスホン酸化されたポリピリジルリガンドとのルテニウムの錯体のすべては満足な元素分析結果を与えた。
実施例におけるリガンドＬａ～Ｌｊにおいて、特に示さない限り、各Ｒは水素である。
適用例Ａ
導電性ガラス上に担持されたアルミニウムがドープされた二酸化チタンの光増感をベースとする、図１に示す光電池を以下のようにして製造する。
10mlの無水エタノール中に21mmolの新たに蒸留したＴｉＣｌ$_4$を溶解することにより有機二酸化チタン前駆体のストック溶液を調製する。ＴｉＣｌ$_4$のエタノール溶液は、加水分解するとＴｉＯ$_2$を与えるチタンアルコキシドを与える。次いで、このストック溶液を無水エタノールと共に蒸留し、２つの溶液（25mg/mlのチタン含量を有する溶液Ａ及び50mg/mlのチタン含量を有する溶液Ｂ）を与える。溶液ＢにＡｌＣｌ$_3$を加えてアルミニウム含量を1.25mg/mlとして第三の溶液（Ｃ）を調製する。表面積10cm^2、少なくとも85%の可視光透過率、及び10オーム／cm^{2}以下の表面抵抗を有するAsahi Inc.製の導電性ガラスシートを付着されたＴｉＯ$_2$層用の基材として用いる。使用前に、このガラスをアルコールで洗浄する。溶液Ａの液滴を導電性ガラスの表面上に広げ、薄いコーティングを形成する。その後、湿度を48%の水の平衡飽和圧に保った特別のチャンバー内でこの層を28℃において30分間加水分解する。その後、オーブンの入口で５分間プレヒートして、次いで内部で15分間加熱することにより、450℃に保ったチューブ状のオーブン内で電極を加熱する。同様にして３つ以上の層を形成する。その後、溶液Ｂを用いて５つのより厚い層を付着させる。第一の層には同じ方法を用いる。最後に、溶液Ｃを用いてアルミニウムドーパントを含む最後の２つの層を付着させる。チューブ状オーブンにおける最後の層の加熱は15～30分間行う。二酸化チタンフィルムの全厚さは10～20ミクロンである。
色素を付着させる前に、高純度の99.997%アルゴン内でフィルムを焼結処理する。適当なジョイントを有する石英チューブより構成された水平なチューブ状オーブンを用いる。ＴｉＯ$_2$フィルムを有するガラスシートを挿入した後、このチューブを２回排気し、そしてアルゴンでパージする。次いで2.5L/hの流速のアルゴン流のもとでこのガラスシートを500℃／hの温度勾配で550℃まで加熱し、この温度を35分間保つ。この処理により、80～200の表面粗ファクターを有するアナターゼフィルムが得られる。
アルゴン流の条件下において冷却後、ガラスシートをすぐに発色団のアルコール溶液（もしくはアルコール／ジメチルスルホキシド混合物）に移す。用いる発色団は実施例２の錯体である。無水エタノール中のその濃度は５×10^{-4}Ｍである。電極表面におけるヒドロキシル基の存在は染料取り込みを妨げるので、ＴｉＯ$_2$表面のヒドロキシル化を防ぐために色素吸収前に開放空気にこのフィルムを長時間暴露することを避ける。エタノール溶液からの発色団の吸着は30分間続けられ、その後、ガラスシートを取り出し、無水エタノールで洗浄する。このシート上のＴｉＯ$_2$層は発色団コーティングのため深赤色を呈している。
励起波長に対する入射単色光子－電流転化効率（incident monochromatic photon to current conversion efficiency、IPCE）をプロットする。これは下式より得られた。

$$(1)\quad IPCE\ (\%) = \frac{[(1.24\times10^{3})\times光電流密度\ (\mu A/cm^{2})]}{[波長(nm)\times光子束(W/m^{2})]}$$

光電流作用スペクトルと太陽放出とのオーバーラップより、電気への太陽光の転化効率ηは下式より計算される。

(2) η = ＩＳＣ×ＯＣＶ×ＦＦ／Ｐ

上式中、ＯＣＶは開回路電圧であり、ＩＳＣは短回路光電流密度であり、ＦＦは光電池のフィルファクター(fill factor)であり、Ｐは入射太陽光パワーである。

式2を実験的に証明するため、陰極としてガラス基材(7)及び透明な導電性二酸化錫層(6)を含む導電性ガラス（作用電極）上に担持された実施例１の色素(4)を有するＴｉO_2フィルム(5)を用いて添付図面に示す光電池を組み立てた。この電池はサンドイッチ構造であり、作用電極(4～7)は、約20ミクロンの厚さの電解質(3)の薄層により対電極(1、2)と隔離されている。用いる電解質は0.5MのＬｉＩと3×10^{-3}Mの沃素のエタノール溶液である。電解質(3)は、電池の側面に結合した小さな円筒形の容器（図示せず）に収容されており、そこから毛管作用により内部に電解質が供給される。対電極はAsahi導電性ガラスより形成されたガラス電極(1)上に設けられた導電性二酸化錫層』を含み、作用電極の上部に直接設置される。ヘキサクロロ白金酸塩の水溶液からの電気めっきにより白金の単分子透明層が対電極(1、2)の導電性ガラス上に設けられる。白金の役割は、対電極における沃素の電気化学還元を促進することである。対電極の透明性は、前後の方向からの光の捕捉を可能にするため光電池に有利である。ＡＭ１太陽光のかわりに適当なフィルターを取り付けた高圧キセノンランプで実験を行う。光の強度は50～600ワット／m^2、開回路電圧は660～800mVである。開回路電圧と短回路電流の積で割った電池の最大電力出力として規定されるフィルファクター(fill factor) は0.7～0.75Vである。単結晶珪素電池は600W/m^2の入射光強度において550mVの開電圧を与え、これは50W/m^2において300mV以下に低下した。このことは、本発明の電池が珪素太陽電池よりも高い開回路電圧を有し、開回路電圧が珪素電池よりも光の強度に依存していないことを示している。これは間接的な太陽光もしくは曇った天候の条件におけるそのような電池の使用に有利である。珪素電池のフィルファクターは実施例のフィルファクターに匹敵する。この実施例の電池の太陽光から電気への転換効率は式２から予測されるように５～６％である。

適用例Ｂ

コロイド二酸化チタン粒子からの透明なＴｉO_2フィルムを導電性ガラス基材上に設け、焼成して透明な高多孔性半導性フィルムを形成し、適用例ＡのＴｉO_2層フィルムのかわりに用いる。

以下のようにしてチタンイソプロポキシドの加水分解により、約10nmのコロイド二酸化チタン粒子を製造する。

750mlの水中の0.1Mの硝酸の溶液に125mlのチタンイソプロポキシドを攪拌しながら加える。この条件において非晶質二酸化チタンの沈澱が形成する。これを激しく攪拌しながら約８時間、80℃に加熱し、沈澱を解凝固させ、コロイドアナターゼの透明な溶液を形成する。この二酸化チタン粒子のアナターゼ構造はラマン分光法により確認される。コロイド粒子を含む粘稠な液体が得られるまで、このゾルを室温において真空下で溶媒を除去して濃縮する。この段階において、基材に塗布した際のフィルムのクラッキングを減少させるためにノニオン界面活性剤、TRITON X-100(40%TiO_2）を加える。

濃縮ゾルを導電性ガラス基材上にスピンコーティングすることにより二酸化チタンフィルムを形成する。通常、増感剤の単層を形成後に優れた可視光捕捉能を得るに十分な表面積の半導電性幕を得るために６～10層を形成することが十分である。

低解像度の電子顕微鏡により３層構造の存在が確認され、最低部はガラス基材であり、次いで厚さ0.5ミクロンのフッ素がドープされたＳｎO_2及び厚さ2.7ミクロンの二酸化チタン層である。高解像度電子顕微鏡により、約16nmの平均サイズを有する互いに結合した粒

子の三次元ネットワークからなるＴｉO_2フィルムが明らかとなる。焼成の間十分な粒子成長が起こっている。
可視光からの電気の発生のための実施例２の電池の色素である増感剤と共に透明なＴｉO_2フィルムをテストする。この結果は、励起された太陽光（強度約30W/m^2）のもとでの光電流を電池でなつに対しプロットして表す。
適用例Ｃ
２×9.6cm^2の大きさの約10オーム／cm^2の面抵抗率を有する導電性ガラス（Asahi)のシートに実施例Ｂで製造したコロイド二酸化チタンフィルムをコートする。スピンコーティングにより合計７層のＴｉO_2コロイドを付着させ、このフィルムを各々500℃において30分間焼成する。フィルムのクラッキングを避けるため、30％(w/w）のTRITON X 405界面活性剤を添加する。
二酸化チタンフィルムの最終厚さは、光学干渉パターンより測定し５ミクロンである。ＴｉO_2を付着させた後に導電性ガラスシートが透明であり、可視光及び近赤外光を透過することに留意することが重要である。従来の分光光度計で記録される透過スペクトルは、400～900nmの波長領域における可視光の60％がフィルムを透過することを示している。電極のUV／可視光吸収スペクトルが得られる。これは、導電性ガラス及び厚さ５nmのＴｉO_2フィルムによる光吸収及び散乱のため可視光において平坦な特徴(flat feature)を示す。400nm以下の吸収が急速に上昇する部分はＴｉO_2のバンドギャップ吸収によるものである。色素をコートする直前にフィルムを500℃において１時間焼成する。色素を有するＴｉO_2のコーティングはガラスシートを実施例２の錯体を含むエタノール（もしくはアルコール／ジメチルスルホキシド混合物）溶液に16時間浸漬することにより行われる。コーティング後、ガラスシートは強力な暗赤色を示す。従来のUV／可視光分光光度計により測定した光学吸収スペクトルは500nmの付近に２を越える吸収を示し、これはこの波長領域において99％以上の光子が二酸化チタンフィルム上に設けられた色素に吸収されることを示している。
高濃度の色素のため多孔質フィルムが450～850nmのとても広いスペクトル範囲において光子を捕捉することができることに留意することが重要である。
色素を付着させた後、ガラスシートを２つに切る（各々約９cm^2）。このシートは以下に記載の組立体において作用電極（光－陰極）となる。
透明な対電極は作用電極と同じタイプのASAHI導電性ガラスから形成される。この対電極にはＴｉO_2をコートしない。そのかわりに、導電性ガラス上にＰｔの10の層を電気化学的に付着させる。対電極の透明性はＰｔの付着により影響を受けず、可視光及び近赤外における透過率は60％以上である。Ｐｔは電気触媒として作用し、対電極における電子移動媒体の還元速度を高める。ガラスシートの端に近い対電極の表面に２つの深さ１mm、幅1.5mm、長さ20mmの刻みをつける。これは電解質の受容器として機能する。
対電極を作用電極の上に直接配置してサンドイッチタイプの形状にする。受容器に電解質を入れた後、電池をエポキシ樹脂でシールする。毛管作用により電解質による２つの電極の間の空間の湿潤が起こる。この電解質は0.5Mテトラプロピル沃化アンモニウムと0.02Mの沃素のエタノール溶液である。
こうして２つの電池を形成し、各々は９cm^2の表面積を有する。その後、１つの電池の陰極を第二の電池の正極に接続してこれらを接続する。こうして18cm^2の総表面積を有するモジュールを形成する。
適用例Ｄ
コロイドＴｉO_2粒子の粘稠な分散液を導電性ガラス基材（Asahi ＴＣＯガラス、フッ素をドープしたＳｎO_2、可視光透過率約85％、シート抵抗率８オーム／cm^2)上に広げ、次いで空気中で30～450℃（好ましくは450℃）に30分間加熱することによりナノ構造のＴｉO_2フィルムを製造する。コロイドＴｉO_2分散液の２つの製造方法を用いる。
a)ゾルを濃縮する前にコロイドアナターゼ粒子を12～18時間オートクレーブ処理することを除き、適用例Ｂの方法を繰り返す。このオートクレーブ処理は230～240℃にて行う。コロイドを導電性ガラス基材上に広げ450℃で焼成した後、水性Ｔｉ（III）溶液からコロイ

ドＴｉO_2フィルム上にＴｉO_2の２～３の単層を電気付着させ、次いで450℃で再び焼成する。この処理は太陽電池の短回路光電流並びに開回路電圧を大きく向上させることが見出された。低解像電子顕微鏡により、３層構造が確認され、最下層はガラス基材であり、次いで厚さ0.7μｍのフッ素をドープしたＳｎO_2及び厚さ10μｍのコロイドＴｉO_2フィルムである。高解像電子顕微鏡により、ＴｉO_2フィルムが約15nmの平均サイズを有する内部結合した粒子の三次元ネットワークから構成されていることが明らかとなった。

b)ナノ構造フィルムの第二の製造方法（方法Ｂ）は、市販のＴｉO_2(P25, Degussa AG, ドイツ、30%ルチルと70%アナターゼの混合物）を用いた。これはＴｉＣｌ$_4$の火炎加水分解により形成され、弱く凝集した粒子からなる。ＢＥＴ表面積は55m^2/gであり、約25nmの平均粒度に匹敵する。凝集体を個々の粒子に破壊するため、粉末(12g）を磁器乳鉢内でアセチルアセトン(0.4ml）を含む少量の水（４ｍｌ）と共に破砕し、粒子の再凝集を防ぐ。酸、塩基もしくはＴｉO_2キレート剤のような他の安定剤も同様に適していることが見出された。高剪断力により粉末を粘稠なペーストに分散させた後、粉砕を続けながら水(16ml)をゆっくり加えることにより希釈する。最後に、界面活性剤(0.2ml Triton(商標）X-100)を加えて基材上へのコロイドの伸展を促進する。導電性ＴＣＯガラスを２つの平行なエッジ上で接着テープ（厚さ約40μｍ)により覆い、ＴｉO_2フィルムの厚さを調節し、電気接触用にコートされていない領域を形成する。コロイド(5μl/cm^2）を導電性ガラスの自由端の一方に塗布し、テープで覆われたエッジ上をスライドするガラス棒で広げる。風乾した後、電極を30～550℃（好ましくは450～550℃）で空気中で30分間焼成する。得られるフィルムの厚さは12μｍであるが、コロイド濃度もしくは接着テープの厚さを変えることにより変えることができる。

増感された光陰極としてのフィルムの特性は、ＴｉＣｌ$_4$の水溶液からのＴｉO_2のさらなる付着により改良される。２ＭのＴｉＣｌ$_4$のストック溶液を０℃において製造し、発熱性の加水分解反応によるＴｉO_2の沈澱を防ぐ。このストック溶液は水で0.2MのＴｉＣｌ$_4$に希釈し、電極上に塗布する（50μl/cm^2)。密閉容器内に室温で一晩放置した後、電極を蒸留水で洗浄する。色素溶液に浸漬する直前に、30～550℃（好ましくは450～550℃）で空気中で30分間焼成する。Ｔｉ（III）水溶液からの電気付着と同様に、この方法はＴｉO_2フィルム上にナノサイズのＴｉO_2粒子を付着させ、その活性表面積をさらに大きくする。さらに、この処理及び上記のようなＴｉ（III）水溶液からのＴｉO_2の陰極付着は付着物の不純物含量をとても低くすると考えられる。これは、ＴｉＣｌ$_4$溶液を焼成前に洗浄しないで蒸発させた場合にこの処理が影響を与えない事実により証明される。Fe^{3+}のようなＴｉＣｌ$_4$中の不純物は、ＴｉO_2に比べ酸化鉄の溶解度が高いために酸性ＴｉＣｌ$_4$溶液から加水分解により付着しない。対照的に、ＴｉＣｌ$_4$溶液の蒸発は不純物を付着させる。P25粉末はFe_2O_3を100ppmまで含み、これは励起された色素の電子放出を阻害することが知られている。ＴｉＣｌ$_4$処理は、半導体－電解質接点のブロック特性及び放出効率を改良する高純度のＴｉO_2の薄層のこの不純なコアーを覆う。

ＴｉO_2表面の色素によるコーティングは乾燥エタノール（もしくはアルコール／ジメチルスルホキシド混合物）中の実施例１のルテニウム錯体の３×10^{-4}Ｍ溶液にフィルムを約３時間浸すことにより行われる。色素コーティングは、フィルムのナノポア内部の周囲空気からの水蒸気の凝縮もしくはＴｉO_2表面の再ヒドロキシル化を避けるために高温アニールの直後に行われる。ポア内の水の存在は色素の注入率を低下させる。電極は色素溶液が熱い、すなわち温度が約80℃であるうちにこの溶液に浸漬される。色素吸収終了後、乾燥空気もしくはアルゴン流の下で電極を溶液から引き出す。これを乾燥エタノール中で保存し又はテスト用にＬｉＩ／LiI_3アセトニトリルレドックス電解質により湿潤される。吸収された色素の量はＴｉO_2表面から10^{-4}ＮａＯＨエタノール（もしくはアルコール／ジメチルスルホキシド混合物）溶液に色素を吸収し、その吸収スペクトルを測定することにより求められる。

BAS-100電気化学アナライザー(Bioanalytical Systems, USA)を用いて５～20mlのカラムの電気化学セルにおける循環ボルタンメトリーを行う。ガラスカーボンもしくはＰｔディスク（テフロン中に埋封された直径３ｍｍ）作用電極及び白金ワイヤー対電極から３つの電

極の電池を構成する。対照電極はメタノール中の0.1ＬｉＣｌと接触しているカロメルからなっている。これはテスト溶液と同じ電解質、すなわちアセトニトリルもしくはエタノール中の0.1Mのn-テトラブチルアンモニウムパークロレートを含むブリッジにより作用電極室から隔離されている。すべての電位は水性ＳＣＥ電極を意味する。

光－電気化学実験は、平坦なパイレックスウインドーを有する同じ電池を用いた。これとは別に、色素増感度TiO_2フィルムは薄層サンドイッチタイプ太陽電池に導入されている。導電性ガラス基材とこれにスパッタリングにより付着された厚さ２μｍのＰｔミラーからなる光反射性対電極が用いられる。対電極は導電性ガラスシートに担持された色素がコートされた透明なTiO_2フィルムの上部に直接配置される。両方の電極は互いにきつく締めつけられる。電極の薄層は毛管作用により内部の電極空間に引きつけられる。色素がコートされたTiO_2フィルムには導電性ガラス基材を通して光が照射される。記録された転化効率は、導電性ガラス基材による光吸収及び反射による損失について補正されていない全体的な率である。Oriel 450W Xeランプは紫外線を除去するためのポリカーボネートフィルター及びAM 1.5タイプ太陽放射を最小にするためのSchotte 113干渉フィルターと共に光源として作用する。

放射スペクトルは450Wのキセノン光源を取り付けたSpex Fluorolog IIで測定する。測定された励起スペクトル及び放射スペクトルは、National Bureau of Standard 150Wハロゲンランプによる補正ファクターを用いて波長に依存する特徴について補正する。放射検出機は，250～1000nmの領域で補正された放射測定が可能なHamamatsu R2658ホトマルチプライヤーである。すべての溶液は適当な量の錯体を所望の溶液に溶解し、２×10^{-5}M溶液を形成することにより製造される。この溶液を凍結させ、吸収し、解凍する方法により脱気する。Oxford Instrumentsクライオスタットにおいて低温測定を行う。

放射ライフタイムは、活性モードロックのNd YAGレーザーパルスにより532nmの周波数二重ラインを用いてサンプルを励起させて測定する。放射減衰はTektronix DSA 602Aデジタル化シグナルアナライザーで測定する。このデジタル化xyデータはその後分析し、対数モデルに適合させる。サンプル濃度は通常１×10^{-4}Mである。光学密度はCary5分光光度計で記録したスペクトルより求める。

適用例Ｅ

導電性ガラス基材上に付着され、焼成されて凝集した高多孔質半導電性フィルムを与えるコロイド二酸化チタン粒子より形成された透明なTiO_2フィルムの増感をベースとする図１に示す光電池

以下のようにしてチタンイソプロポキシドの加水分解により、約８nmのコロイド酸化チタン粒子を製造する。

125mlのチタンイソプロポキシドを750mlの水中の0.1Mの硝酸に攪拌しながら加える。この条件において非晶質の二酸化チタンの沈澱が形成する。これを80℃に約8時間加熱し、激しく攪拌し、沈澱を解凝固し、コロイドアナターゼの透明な溶液を形成する。加水分解により形成したプロパノールを加熱により蒸発させる。次いでこのコロイド溶液を230～240℃においてチタン金属もしくはテフロンの加圧容器内で２～20時間、好ましくは16時間オートクレーブ処理する。沈澱をいくらか含む得られたゾルを攪拌し、沈澱を再懸濁する。再懸濁しない沈澱を除去したゾルを、コロイド粒子を含む粘稠な液体が得られるまで室温において真空下で溶媒を蒸発させることにより濃縮する。この時点での通常の濃度は200g/Lである。この段階において、クラックせずに付着させる槽の厚さを高めるためにポリエチレンオキシドポリマー、例えばUnion Carbide Carbowax 20Mもしくは Triton X-405を加えてもよい。このポリマーはTiO_2の30～50重量パーセント、好ましくは40重量パーセントの量で加えられる。

増感用の電極は以下のようにしてコロイド溶液から形成される。

適当な基材、例えば３×６cmのAsahi Corp.製の導電性酸化錫がコートされたガラスを導電性表面を上にして配置し、適当なスペーサー、例えば50～100ミクロン、好ましくは80ミクロンの厚さのプラスチックテープをはさんで端にそって重ねる。適当な量のゾル、例えば200g/LのTiO_2及び40%のCarbowax 20Mを含む150μlのゾルを基材の一端に沿って

ピペットで流す。スペーサーに沿って端を持ち上げたガラスの端を引くことにより基材上にゾルを広げる。こうして、スペーサー、ゾルの粘度、及びゾルの濃度は付着されるTiO_2の量を調節する。
フィルムを広げ、乾燥するまで、好ましくはさらに20分間、室内で乾燥させる。乾燥後、電極を400～500℃、好ましくは450℃で最低20分間焼成する。170℃以下でオートクレーブ処理したゾルの場合、40ミクロン未満のスペーサーを用いなければならず、８～10ミクロンの厚さのTiO_2フィルムにするためにこの工程を２回繰り返す。
10cm×10cmの電極をこの方法により加工する。ゾルはスピンコーティング及ディップコーティングにより基材に塗布してもよい。
次いでこの電極を通常のガラス切断法で所望の大きさに切断する。増感剤を塗布する直前に電極を450～550℃、好ましくは500℃で２～12時間、好ましくは６時間再び焼成する。
ある種の溶媒と色素の組合せに対しては、電極を５～10回、好ましくは７回、500℃において２～６時間焼成し、各焼成の間、空気中に10時間又は水、0.5M硝酸もしくは0.5M塩酸中に１時間浸漬して電極の表面を改質する。使用前に酸溶液を溶解したTiO_2で飽和させる。最後の焼成後、冷却直後に電極を増感剤溶液に入れる。好ましくは、実施例１の錯体を含むエタノール（又はアルコール／ジメチルスルホキシド混合物）溶液を準備する。増感剤によっては、電極が完全な色を得るのに４～24時間必要である。この完全な色は目視により又は色素の可視光透過スペクトルを測定することにより調べることができる。
色素溶液から取り出した後、電極を以下のようにして光電池に組み込む。
作用電極と同じタイプのASAHI導電性ガラスから透明な対電極を製造する。この対電極にはTiO_2をコートしない。そのかわりに、導電性ガラス上にＰｔの10の単層を付着させる。対電極の透明性はＰｔの付着により影響を受けず、可視光及び近赤外の透過率は60%以上である。Ｐｔは対電極における電子移動媒体の還元速度を高める電気触媒(electrocatalyst）として作用する。
又は、対電極として薄いチタンシート（これは上記のようにＰｔをコートした多孔質であってもよい）を用いてもよい。多孔質シートの場合、対電極の背部にプラスチック、ガラスもしくは金属のような不透過性材料の他のシートが必要である。
ガラスシートの端の近くの対電極の表面に深さ１㎜、幅1.5㎜、長さ20㎜の２つの裂け目を刻むことにより電解質用の受容器を設ける。この受容器はガラスシートに外付けしてもよく、又は多孔質対電極の場合は対電極の背部に設けてもよい。
対電極を作用電極の上部に直接配置し、サンドイッチタイプの形状にする。受容器に電解質溶液を見たす。この電解質溶液は好ましくは85重量%エチレンカーボネート、15重量%プロピレンカーボネート、0.5M沃化カリウム及び40mM沃素を含む。所望の電圧によっては所定量のＬｉＩもしくはテトラアルキル沃化アンモニウムが存在していてもよい（好ましくは20mM）。電池を溶媒と相溶性のシーラントでその周囲に沿ってシールし、接着剤で接着し密閉する。このシーラント及び接着剤は同じ材料、例えばアルコール溶媒の場合珪素接着剤、又はエチレンカーボネートの場合ポリエチレン及びエポキシ樹脂であってよい。毛管作用により受容器に入れられた電解質が２つの電極の間に自発的に湿潤する。
実施例２の化合物に代えて、同じ量の実施例４～15のルテニウム色素を用いて適用例Ａ～Ｅを繰り返してもよい。

【図１】

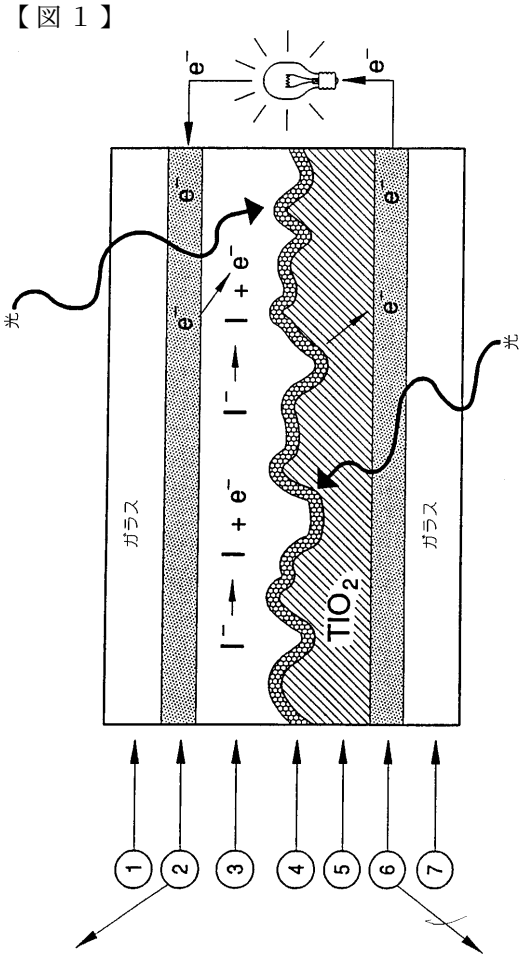

e⁻
e⁻
e⁻
e⁻
e⁻
光
光
ガラス
ガラス
$I^- \rightarrow I + e^-$
$I^- \rightarrow I + e^-$
TiO_2
1
2
3
4
5
6
7

Fig. 1

フロントページの続き

(72)発明者 コール，オリバー
スイス国，ツェーハー－１００８ ジュクスタン，シュマン ドゥ メズリー １５
(72)発明者 ナジールディン，モハマド ケー.
スイス国，ツェーハー－１０２４ エクブラン，シュマン ドゥ ラ シエサ ９
(72)発明者 ペシー，ペーター
スイス国，ツェーハー－１０１２ ローザンヌ，アブニュ ビクトールーールフィ １７
(72)発明者 ロツィンガー，フランソワ ピー.
スイス国，ツェーハー－１３７３ シャボルナイ，シュマン デ ビーニュ ２０
(72)発明者 リュイル，ステファン
スイス国，ツェーハー－１００６ ローザンヌ，アブニュ ドゥ モンショワジ ５７
(72)発明者 ザキールディン，シャイク モハマド
スイス国，ツェーハー－１０２０ ルナン，リュ デュ ラック ２５／デー

審査官 穴吹 智子

(56)参考文献 国際公開第９４／０４４９７（WO，Ａ１）
J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1995,No.7, P65.66

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07F 9/58
C07F 13/00
C07F 15/00
C07F 15/02
C09B 57/10