

環周辺の α 位に8個のトリ（オキシエチレン）鎖を導入した両親媒性フタロシアニン錯体の合成と性質

(島根大院自然科学¹・富山大教養²・岡山理大フロンティア理工学研³・関学大生命環境⁴) 半田 真¹・浦田友寛¹・○中島 海¹・杉森 保²・赤司治夫³・御厨正博⁴

Syntheses and properties of amphiphilic metallophthalocyanines with eight tri(oxyethylene) chains introduced at non-peripheral α positions (¹*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*, ²*Institute of Liberal Arts and Sciences, University of Toyama*, ³*Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science*, ⁴*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*) Makoto Handa,¹ Tomohiro Urata,¹ Kai Nakashima,¹ Tamotsu Sugimori,² Haruo Akashi,³ Masahiro Mikuriya⁴

Phthalocyanine complexes (Mpc) have been attracted as functional dyes exhibiting a strong absorption (Q band) in the near-infrared region.¹⁾ We here report on amphiphilic zinc(II), nickel(II), and palladium(II) phthalocyanines with a 1,4,7,10-tetraoxaundecyl groups at the α -positions of the pc ring (Fig. 1). The complexes were prepared by refluxing 3,6-bis(1,4,7,10-tetraoxaundecyl)phthalonitrile and metal salts in *n*-pentanol containing small amount of DBU and purified by a silica gel or alumina column using chloroform as an eluent. All the complexes show a sharp Q band peak around 730 nm in CH₂Cl₂, while, in aqueous solution, the nickel(II) and palladium(II) complexes show an aggregate-based absorption band at the shorter wavelength side of the Q band around 730 nm, but the zinc(II) complex shows a relatively sharp Q band at 750 nm. Cyclic voltammograms in CH₂Cl₂ indicated that the pc rings of the complexes are readily oxidized.

Keywords : α -substituted phthalocyanines; tri(oxyethylene) chains; amphiphilic complexes

フタロシアニン錯体 (Mpc) は、配位子の Pc 環に広がった π 共役系に基づく特徴的な吸収帯 (Q バンド) を、700nm 付近の近赤外領域に示す機能性色素として注目されている¹⁾。本発表では、Fig. 1 に示す Pc 環の α 位に1,4,7,10-テトラオキサウンデシル基を導入した両親媒性の亜鉛(II)、ニッケル(II)及びパラジウム(II)フタロシアニン錯体について報告する。これら錯体は、3,6-ビス(1,4,7,10-テトラオキサウンデシル)フタロニトリルと対応する金属塩に DBU を少量加え、*n*-ペンタノール中で還流後、クロロホルムを溶離剤とし、シリカゲルあるいはアルミナカラムで精製することで得た。ジクロロメタン中では、いずれの錯体も 730 nm 付近に Q バンドを鋭いピークとして示すが、水溶液中では、亜鉛(II)錯体は 750 nm に比較的鋭い Q バンドを示す一方、ニッケル(II)及びパラジウム(II)錯体は、730 nm 付近の Q バンドの短波長側に凝集体に基づく吸収帯を示した。ジクロロメタン中でのサイクリックボルタモグラムより、これらの錯体はフタロシアニン環の酸化が容易に起こることもわかった。

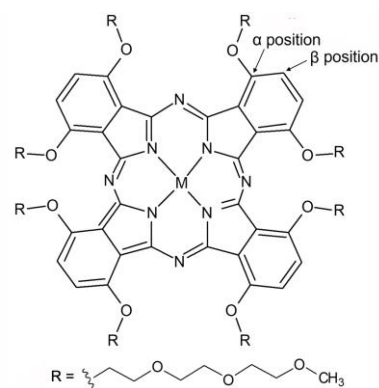


Fig. 1. Structure of Mpc with tri(oxyethylene) chains

1) C. C. Leznoff *et al.*, *Phthalocyanines-Properties and Applications*, vols. 1-4, VCH, 1989-1996.