フタロシアニン合成に適した深共晶溶媒構造の探索

(近畿大工¹・大分大理工²)○賀屋 辰哉¹・兼崎 真暢¹・信岡 かおる²・北岡 賢¹ Optimal Structure of Deep Eutectic Solvents for Synthesis of Phthalocyanine (¹Faculty of Engineering, Kindai University, ²Faculty of Science and Technology, Oita University.) ○Tatsuya Kaya¹, Masanobu Kanezaki¹, Kaoru Nobuoka², and Satoshi Kitaoka¹

Phthalocyanine with *tert*-butyl groups on all four benzo rings are useful because of their high solubility. However, the reactivity of its precursor, phthalonitrile, is extremely low. In this study, we synthesized effective soluble phthalocyanine in deep eutectic solvents (DESs) with multiple hydroxyl groups that catalyze the reaction and explored the optimal DES structure for the reaction. Choline chloride ([Ch][Cl]) and betaine (btn) were selected as HBAs, and urea, thiourea, ethylene glycol (EG), D-glucose (D -glu), and glycerol (gol) were selected as HBDs. DES was heated to 120°C, 4-*tert*-butylphthalonitrile and DBU were added and stirred to synthesize phthalocyanine. Synthesis in DESs of various structures resulted in the highest yield of phthalocyanine, 46%, in btn : gol (1:3).

Keywords: Phthalocyanine; Deep Eutectic Solvents; Green Chemistry

4つのベンゾ環に tert-ブチル基を持つフタロシアニンは溶解性が高く有用であるが、原料の反応性が格段に落ちる。本研究では、反応に重要な水酸基を多く含有する深共晶溶媒(DES)中で可溶性フタロシアニンを合成し、反応に最適な DES 構造を探索した。HBA としてコリンクロリド

([Ch][Cl])、ベタイン(btn)を選択し、

HBD として尿素 (urea)、チオ尿素 (thiourea)、エチレングリコール (EG)、D-グルコース(D-glu)、グリセロール (gol)を選択した。 DES を 120℃に加熱し、

4-tert-butylphthalonitrile \succeq DBU $\not \simeq$

加え撹拌し、フタロシアニンを合成した。様々な構造の DES 中で反応を行った結果、btn:gol(1:3)を用いると、46%と最も高い収率でフタロシアニンが生成した。btn:gol(1:3)が水酸基を複数有することや、粘度の低さなどが要因と考えられる。発表では、DES 構造が反応に及ぼす影響の詳細を報告する。

Table1.DES 中でのフタロシアニン合成

Solvent	Temp/°C	Reaction time/h	Yield/%
[Ch][Cl]:urea(2:1)	120	8	36
[Ch][Cl]:thiourea(2:1)	120	5	35
[Ch][Cl]:EG(1:2)	120	3	35
[Ch][Cl]:D-glu(2:1)	120	15	11
[Ch][Cl]:gol(1:2)	120	24	21
btn:gol(1:3)	120	4	46

[4-tert-butylphthalonitrile] = 0.98 M, [DBU] = 1.0 M