

カルボン酸型深共晶溶媒を用いたテトラフェニルポルフィリン合成における置換基効果

(近畿大工¹・大分大理工²) ○本廣 真穂¹・信岡 かおる²・北岡 賢¹

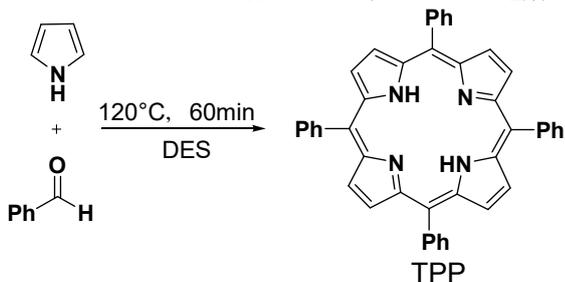
Substituent Effects in the Synthesis of Tetraphenylporphyrin utilizing Carboxylic Acid-based Deep Eutectic Solvents (¹Faculty of Engineering, Kindai University, ²Faculty of Science and Technology, Oita University) ○Maho Motohiro,¹ Kaoru Nobuoka,² Satoshi Kitaoka¹

Tetraphenylporphyrin (TPP) was obtained in 6.9% yield in [C₄mim][Cl]:benz (1:1), which consists of benzoic acid as HBD. Therefore, we tried to control the acidity of DESs and improve the TPP yield by introducing substituents to benzoic acid. In [C₄mim][Cl]:PNB (1:1) using *p*-nitrobenzoic acid as HBD, TPP was obtained in 9.0% yield.

Keywords : Porphyrin; Deep Eutectic Solvents; Green Chemistry

テトラフェニルポルフィリン (TPP) は通常プロピオン酸中で合成されるが、反応後に大量の廃酸が生ずる。本研究では、プロピオン酸と同じカルボン酸から構成されるカルボン酸型深共晶溶媒(DES)を用いることで、好環境的に TPP を合成しようと考えた(Table.1)。HBA として液体を導きやすい[C₄mim][Cl]を選択し、HBD として *p*-ニトロ安息香酸(PNB)、*p*-シアノ安息香酸(PCB)、*p*-トルイル酸(PT)、*p*-ヒドロキシ安息香酸(PHB)、*p*-アニス酸(PA)を選択し、カルボン酸型 DES を合成した。カルボン酸型 DES を 120°C に加熱し、ピロールとベンズアルデヒドを加え、1 時間加熱した。HBA と HBD のモル比が 1:1 の場合、*p*K_a が 3.40 と最も低い PNB を HBD として用いた[C₄mim][Cl]:PNB 中で、9.0 % と最も高い収率で TPP が得られた。HBD の酸性度が高くなるにつれて収率が向上する傾向となることがわかった。発表では、TPP 合成における置換安息香酸の置換基効果を詳細に報告する。

Table.1 カルボン酸型 DES 中での TPP 合成



DES (HBA : HBD)	<i>p</i> K _a of HBD	Yield /%
[C ₄ mim][Cl]:PNB(1:1)	3.40	9.0
[C ₄ mim][Cl]:PCB(1:1)	3.55	6.9
[C ₄ mim][Cl]:benz(1:1)	4.20	6.9
[C ₄ mim][Cl]:PT(1:1)	4.36	6.5
[C ₄ mim][Cl]:PHB(1:1)	4.47	5.2
[C ₄ mim][Cl]:PA(1:1)	4.49	5.7

[pyrrole]=[benzaldehyde]=280 mM