

2-フルオロ-4-ヒドロキシベンズニトリルの 自己縮合による環状有機分子の合成

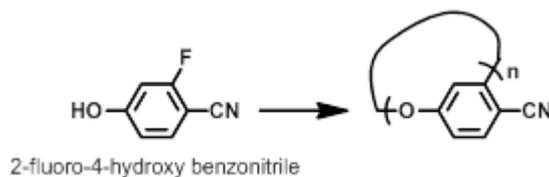
(東工大院理工) ○佐藤弘幸, 難波江裕太, 早川晃鏡, 柿本雅明

[要旨]

環状の芳香族ポリエーテルニトリル (PEN) を, 2-フルオロ-4-ヒドロキシベンズニトリルの自己縮合により, 簡便な方法で合成した. 自己縮合により得られた PEN は, 分取 HPLC により主成分である低分子量成分を単離した. MALDI-ToF-MS 測定により, 4 量体環状構造分子の存在が確認された.

[緒言]

環状有機分子は自由度の高い主鎖末端を持たず, 粘度などに直鎖状有機分子と異なった特性を示すことから, 近年理論や材料化学を含む幅広い分野で注目を集めている. しかし, 現在報告されている環状有機分子の合成の多くは多段階で非常に煩雑である. 本研究では, 一分子中に官能基 A と B を両方有する AB 型モノマー, 2-フルオロ-4-ヒドロキシベンズニトリルの自己縮合による簡便な環状有機分子の合成と生成物の詳細な解析を報告する (Scheme 1).



Scheme 1. Chemical structure of Poly (arylene ether nitrile)s (PENs).

[実験]

1 試薬と溶媒

2-フルオロ-4-ヒドロキシベンズニトリルは東京化成工業(株)から購入したものを昇華精製して用いた. 他の試薬・溶媒は市販品をそのまま用いた.

Synthesis of Cyclic Organic Molecules by the Self-Condensation of 2-Fluoro-4-Hydroxy Benzonitrile

Hiroyuki Sato, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa, Masa-aki Kakimoto

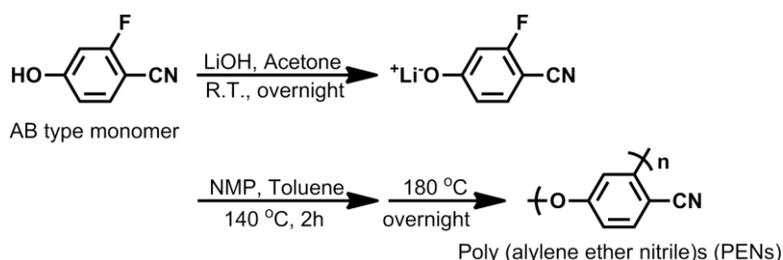
(Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

TEL : +81-3-5734-2433, FAX : +81-3-5734-2875, E-mail: sato.h.aj@m.titech.ac.jp

2 実験・測定装置

- 分取 HPLC は THF を溶媒とし，リサイクル分取 HPLC LC-9204（日本分析工業株式会社）（カラム:JAIGEL-2H-40 + JAIGEL-3H-40）を用いた.
- ^1H NMR スペクトルは JEOL JNM-ECS 400 spectrometer により測定した.
- TD-SEC スペクトルは DMF（containing 5.0 mM LiBr）を溶媒とし，Viscotek triple detection SEC (TD-SEC)（カラム:TOSOH 社 TSK-GEL alpha-M \times 2）を用いて測定した.
- MALDI-ToF-MS スペクトルはマトリックスを Dithranol，カチオン剤を Sodium trifluoro acetate として SHIMAZU AXIMA® Performance により測定した.

3 合成



Scheme 1. Synthesis of Poly (allylene ether nitrile)s (PENs).

三方コックを取り付けた 100mL ナスフラスコに 2-フルオロ-4-ヒドロキシベンズニトリル (5.00 g (36.47 mmol))，水酸化リチウム・1水和物 (2.51 g (59.82 mmol))，アセトン (20 mL) を秤取り，窒素雰囲気下，室温で1時間攪拌した．反応溶液をろ過することにより未反応の水酸化リチウムを除去し，ろ液を塩化メチレンに投入した．得られた沈殿物をろ別回収後，80 °C で減圧乾燥することで AB 型モノマーリチウム塩を得た．

三方コック，ディーンスターク抽出器，還流管を取り付けた 30mL 二つ口フラスコに得られた AB 型モノマーリチウム塩 (1.00g (6.99 mmol))，NMP (4 mL)，トルエン (10mL) を秤取り，窒素雰囲気下，140 °C で2時間攪拌した．その後，トルエンを除去し，180 °C で12時間攪拌した．反応溶液を室温まで冷却した後ろ過し，ろ液の反応溶媒を減圧留去した．その後ソックスレー抽出器を用いて，クロロホルムで24時間洗浄し，crude PENs を得た．crude PENs について，分取 HPLC とカラムクロマトグラフィーにより分離・精製し，purified PENs を得た．

[結果と考察]

PEN の生成は ^1H NMR により確認した (Fig. 1).

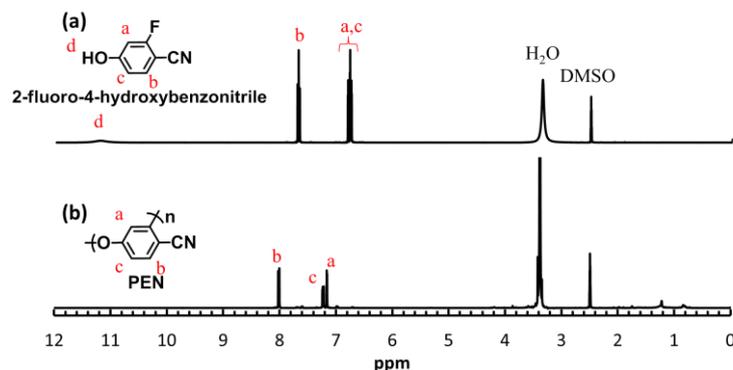


Fig. 1. ^1H NMR spectra in $\text{DMSO}-d_6$. (a) 2-fluoro-4-hydroxy benzonitriles (monomers), (b) the purified PENs.

2-フルオロ-4-ヒドロキシベンズニトリルの自己縮合によって得られた生成物 (crude

PENs) の TD-SEC プロファイルを示す (Fig. 2(a)).

プロファイルから, crude PENs には

少なくとも分子量の異なる

2成分が含まれていることが

示唆された. RI の面積比から

低分子量成分は高分子量成分

の約6倍含まれることが示唆

され, 低分子量成分が PENs

の主成分であると考えられる.

Fig. 2(b)から分取 HPLC とカ

ラムクロマトグラフィーによ

り, 低分子量成分が単離でき

たことがわかった.

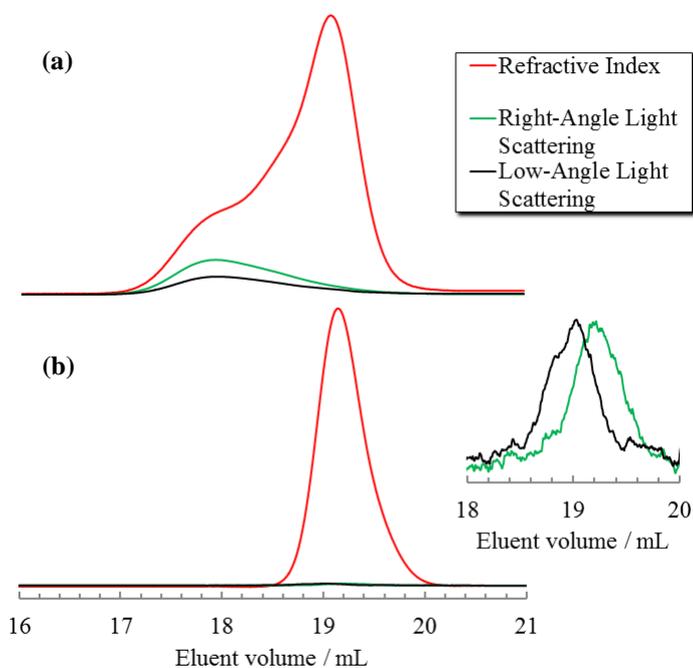


Fig. 2. TD-SEC profiles. (a) the crude PENs, (b) the purified PENs (left) and its enlarged one (right).

分子量と分子構造に関する知見を得るために MALDI-ToF-MS 測定を行った. 490.6

にピークが見られ, 計算値とよく一致していることから, 4量体環状構造分子の存在が

確認された.

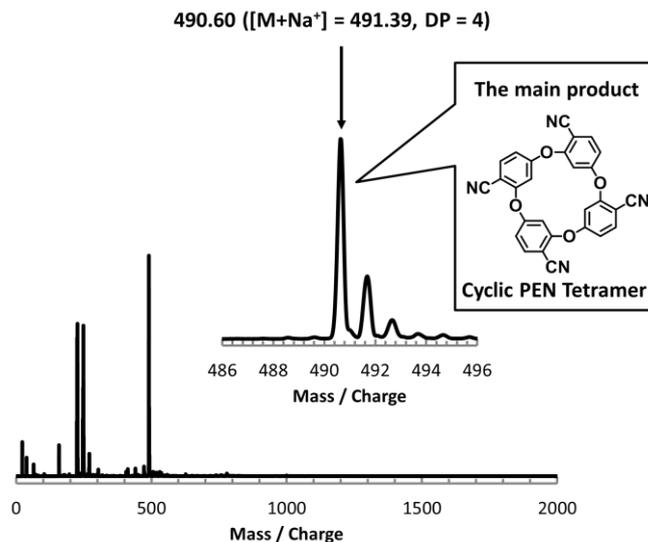


Fig. 3. MALDI-TOF mass spectrum of the purified PENs (bottom), and its expected one (top). (Linear mode, matrix: dithranol with sodium trifluoroacetate. DP denote the number of monomer units in the product.)

本研究では 2-フルオロ-4-ヒドロキシベンズニトリルを AB 型モノマーとして扱い、ベンゼン環のメタ位に A 官能基と B 官能基が存在しているため、自己縮合反応中に環状成分を生成しやすいと考えられる。また環状成分生成後は反応が進行しなくなるため、低分子量環状成分が主生成物になったと考えられる。さらに、リチウムイオン存在下で反応を行ったことで、リチウムイオンによるテンプレート効果により、4量体環状構造分子が生成したのではないかと予想される^[1]。高度希釈下でない反応系で環状有機分子が生成したことは興味深いと考えられ、今後さらに詳細な検討をしていく。

[まとめ]

本研究では、環状の芳香族ポリエーテルニトリル (PEN) を、2-フルオロ-4-ヒドロキシベンズニトリルの自己縮合により、簡便な方法で合成した。自己縮合により得られた PEN は、分取 HPLC により主成分である低分子量成分を単離した。MALDI-ToF-MS 測定により、4量体環状構造分子の存在が確認された。本研究は簡易的に環状有機分子を生成する反応系の知見として、興味深いものであると考える。

[参考文献]

- [1] Pedersen, C. J., *Organic Syntheses*, **1972**, 52, 66-74.