

【1のヘキシル化反応】

1のヘキシル化により3(R=hexyl)の合成を試みた。置換基導入法として、これまでのNaHを用いる方法からクラウンエーテル/KOH法を検討した。クラウンエーテルはNaHよりも有機溶媒に対する溶解性が高いため、効果があると考えられる(Scheme 2)。

生成物をシリカゲルカラム(展開溶媒;クロロホルム:ヘキサン=4:1(v/v))で分離した。得られたフラクションの¹H-NMRスペクトルを測定すると、2(R=hexyl)と、少量だが3b(R=hexyl)が得られたと考えられるが、さらに検討が必要である。

【1のベンジル化反応】

クラウンエーテル/KOH法は3を合成するのに有効であると思われるので、実験1と同様に1のベンジル化による3(R=benzyl)の合成を試みた。

今回の実験では80℃で6時間攪拌したが、未反応のTAMCがなかったため反応性のよい実験だったと言える。しかし、目的物以外にも多くのフラクションが得られた。すなわち、多くの副生成物を作ってしまった。生成物のHPLCの結果をFig. 1, Aに示す。一方実験中の反応液の様子から、置換基を加えて短時間・低温度で反応したように考えられる。これらのことから反応時間が長いために分解反応が進んで副生成物ができてしまったと考えられる。

そこで時間と温度を変えて再度実験を行った。クロロメチルベンゼンを加えたあと、ゆっくりと温度を上げ、1時間で反応を終了させた。反応終了時の温度は65℃であった。このときの生成物のHPLCの結果をFig. 1, Bに示す。

HPLCを比較すると、副生成物が少なかったことがわかる。また未反応のTAMCもなかった。クロマトグラムは主に3本のピークを示した。

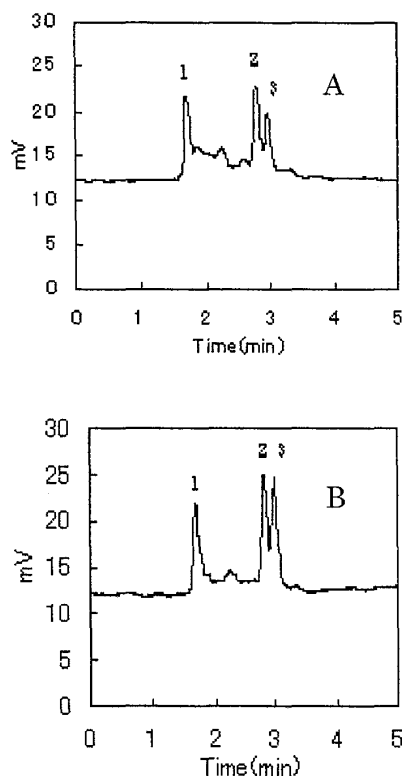


Fig. 1 ベンジル化反応の HPLC

生成物を分取用 HPLC(ODS, 10 mm φ × 250 mm カラム, 溶離液メタノール, 流速 4 ml/min) で分け, それぞれのフラクションの¹H-NMR スペクトルを測定すると, ピーク 2 より 2(R=hexyl)がと考えられる物質が得られた。ピーク 3 より 3(R=hexyl)と思われる物質も得られたが, こちらは検討中である。

【まとめ】

TAMC との反応は, ヘキシル基よりベンジル基の方がマイルドな条件で起こることがわかった。よって, 最終目的であるクロロメチル化ポリスチレンとの反応が期待できる。この反応を試み, 選択的リチウムイオン吸着樹脂の調製を目指すこととする。

【参考文献】

- 1) Yoko Nakatani, Rizwangul Ibrahim, Shojiro Ogawa, J.Am.Chem.Soc., 2002, 124, 4936-4937