

N-3

## 新規リチウムイオン回収ポリマーの合成とその錯形成能 Synthesis of novel lithium ion harvesting polymer and its complex formation ability

○金野一希<sup>1</sup>, 會田圭佑<sup>1</sup>, 星徹<sup>2</sup>, 澤口孝志<sup>2</sup>, 萩原俊紀<sup>2</sup>\*Kazuki Kinno<sup>1</sup>, Keisuke Aita<sup>1</sup>, Toru Hoshi<sup>2</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>2</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>2</sup>

Abstract: Lithium is an important material of lithium-ion batteries for electric car or information terminal. In the seawater, a large amount of lithium ion is contained, but the concentration is extremely low and many other metal ions coexist. Therefore development of effective lithium harvesting method is desired. Here, we report about synthesis of novel selective lithium harvesting polymer by introduction of lithium coordinateable cage compound reported by Dapporto et al, and about encapsulation of lithium ion with the polymer.

### 1. 緒言

リチウムの新たな供給源として海水が注目されているが、海水には膨大なリチウムイオンが含まれているものの濃度が低く、多種類の金属イオンが共存するため、リチウムだけを選択的に回収できる技術の開発が必要である。我々は Dapporto らが報告しているリチウムイオンを選択的に取り込むかご状化合物をポリマー鎖にグラフトした新規機能性ポリマーの開発を行い、リチウムイオンとの錯形成能を評価した。

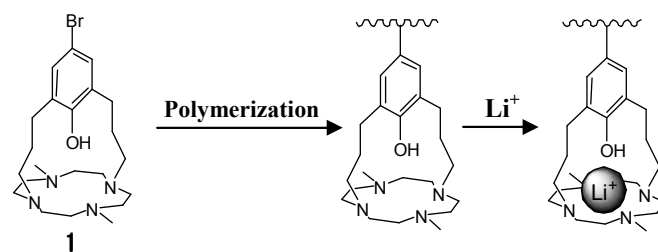
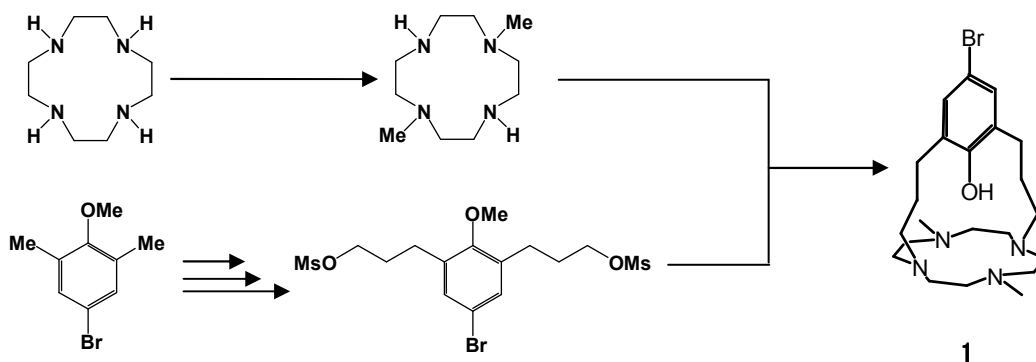


Fig. 1 Selective Lithium Harvesting Polymer

### 2. 実験・結果及び考察

かご状化合物(1)の合成は、アザクラウンエーテル部分とフェノール部分に分割しておこなった。アザクラウンエーテル部分は、1,4,7,10-テトラアザシクロドデカンの選択的メチル化によって合成し、フェノール部分は 4-ブロモ-2,6-ジメチルアニソールを出発原料としてラジカル臭素化、マロン酸ジエチルによる増炭反応、還元およびメシル化を経て合成した。アザクラウンエーテル部分とフェノール部分よりかご状化合物 1 の合成を試み、MALDI TOF-MS 測定より目的物の生成が示唆された。



Scheme 1 Preparation of Cage Compound (1)

1: 日大理工・院(前)・応化, Graduate School on Science and Technology, Nihon Univ. 2: 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

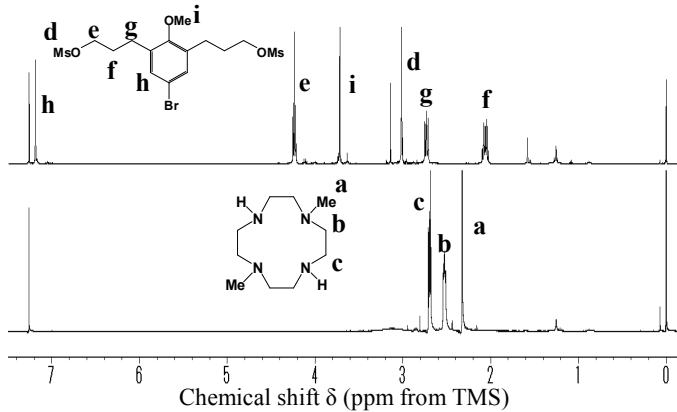


Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  Spectra of Phenol Moiety and Aza-crown Ether Moiety (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

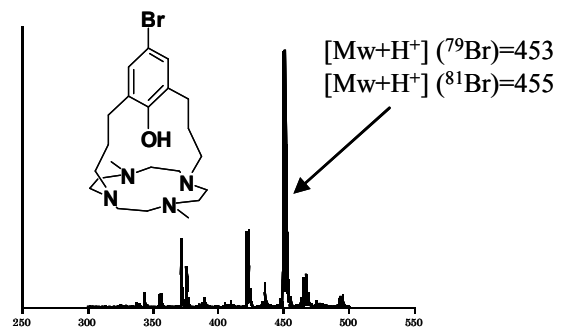
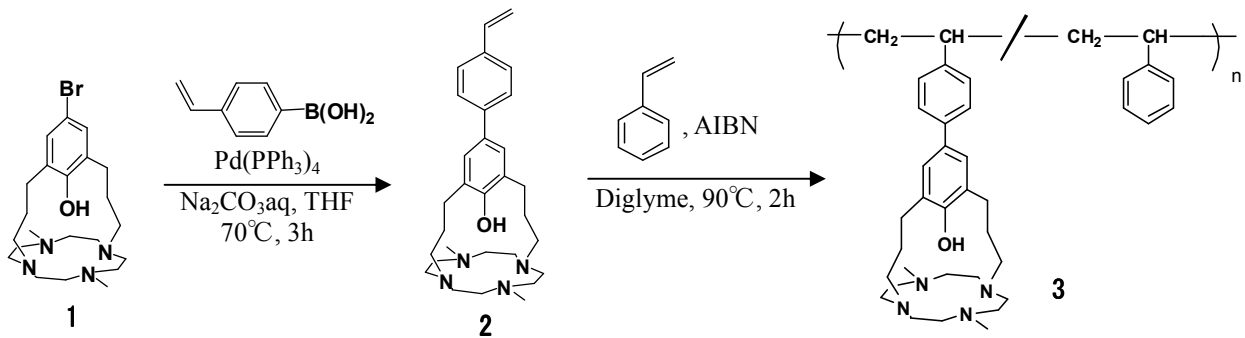


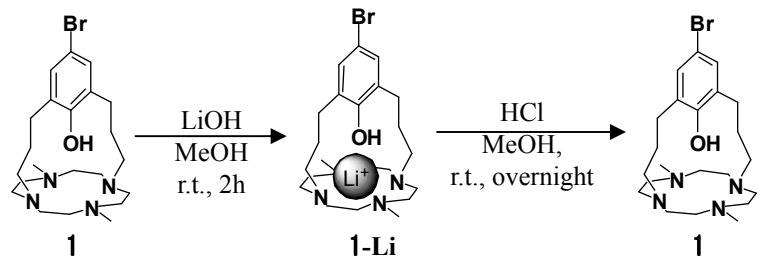
Fig. 3 MALDI TOF-MS Spectrum of **1**

次に新規リチウム回収ポリマーの合成を行った。 **1** と 4-ビニルフェニルボロン酸を THF に溶解し、触媒、塩基を加え窒素雰囲気化、 $70^\circ\text{C}$ 、3 時間攪拌させて **2** を得た。そして、**2** をジグリムに溶解し、スチレンモノマー、AIBN を加え窒素雰囲気下、 $90^\circ\text{C}$ 、2 時間攪拌させた後、再沈殿を行いポリマー**3** を得た。GPC より数平均分子量は  $M_n=1.3 \times 10^4$  であった。



Scheme 2 Preparation of Graft Polymer (**3** ; Styrene:**2**=10:1)

さらに、かご状化合物 **1** ならびにポリマー **3** のリチウムイオン回収能を調査した。水酸化リチウムメタノール溶液 (10M, 10ml) に **1** (46mg) を加え 2 時間攪拌し濾過により回収した **1-Li** の  $^7\text{Li-NMR}$  を測定したところ、水酸化リチウムよりも高磁場側にシグナルが出現し、リチウムイオンが **1** と錯体を形成したことが示唆された。そこでポリマー**3** についても、水酸化リチウム水溶液 (40M, 25ml) と **3** (100mg) を同様に処理したところ、回収ポリマー(**3-Li**)では高磁場側に  $^7\text{Li}$  シグナルが観察された。グラフト化していないポリスチレンではこのシグナルは出現しないことから、これはポリマー**3** がリチウムイオン回収能を有していることを示している。



Scheme 3 Lithium Ion Complexation of **1** and Decomplexation

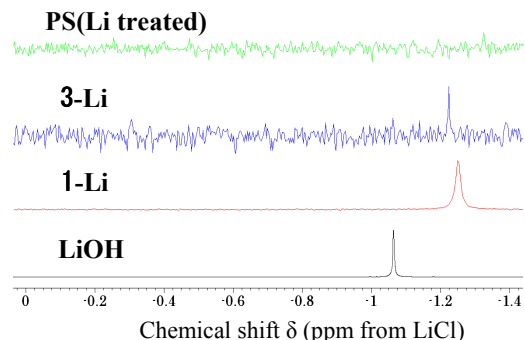


Fig. 4  $^7\text{Li-NMR}$  Spectra of **LiOH**, **1-Li**, **3-Li**, and Lithium Treated Polystyrene (155MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ )