

リチウムイオンを選択的に回収する新規ポリマーの開発 Development of Selective Lithium Harvesting Polymer

○會田圭佑¹, 萩原俊紀², 星徹², 澤口孝志²*Keisuke Aita¹, Toshiki Hagiwara², Toru Hoshi², Takashi Sawaguchi²

Abstract: Lithium is an important metal which is necessary to lithium-ion batteries. A large amount of lithium ion is contained in seawater, therefore development of effective collecting method of the lithium has been desired. We are investigating about preparation of novel selective lithium harvesting polymer by introduction of cage compound reported by Dapporto et al to polymer chain. In this presentation, preparation of aza-crown ether derivatives and phenolic compounds as precursors of the functional cage are reported.

1. 諸言

リチウムはレアメタルの一種であり、電気自動車や情報端末のリチウムイオン電池として近年需要が高まっている。しかし日本はリチウム資源に乏しく海外からの輸入に頼っているのが現状である。そこで新たな供給源として海水が考えられる。海水中には膨大な量のリチウムイオンが含まれているが、濃度が低く、またナトリウムをはじめ多くの金属イオンが共存しているため、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。Dapporto らは Fig.1 に示したかご状化合物を合成し、これが選択的にリチウムイオンを取り込むことを報告している。そこで本研究ではこの化合物に官能基を導入した **1** を合成し、これをポリマー鎖にグラフトすることによってリチウムイオンを選択的に取り込む新規ポリマーの開発を試みた。

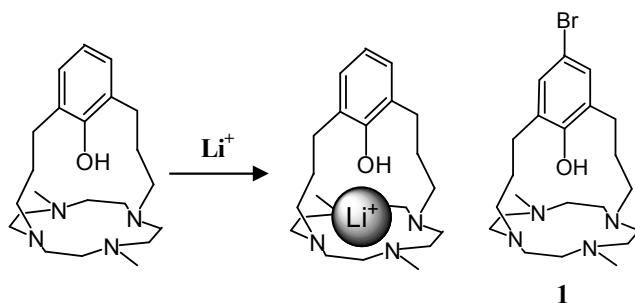
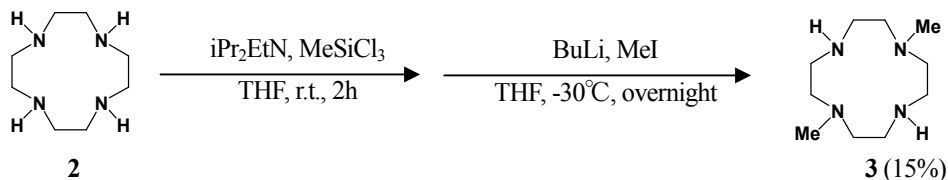


Fig. 1 Selective Lithium Ligation Compounds

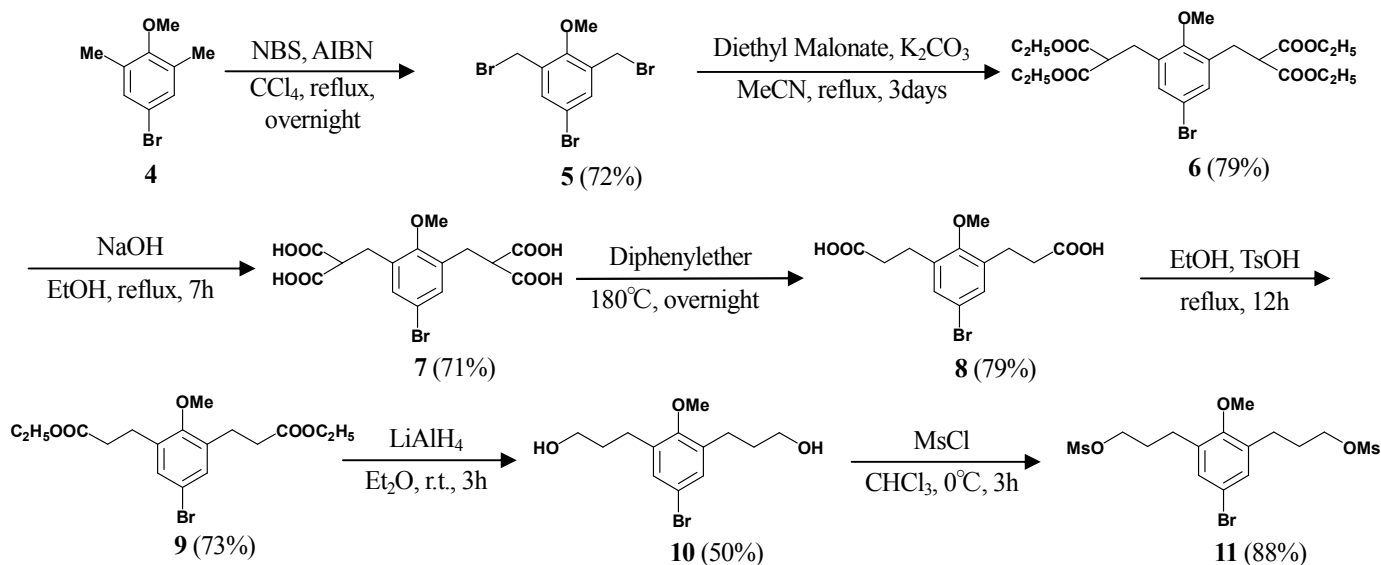
2. 実験・結果および考察

1 の合成は、アザクラウンエーテル部分 **3** とフェノール部分 **11** に分割しておこなった。**3** は 1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン(**2**)の選択的メチル化によって合成した。生成物の ¹H-NMR スペクトル(Fig.2)より、目的物が得られたことが確認できたが、収率が 15%と低く、今後さらに収率の向上が必要である。



Scheme 1 Preparation of 1,7-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (**3**)

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.



Scheme 2 Preparation of 5-Bromo-2-methoxy-1,3-bis(methylsulfonyloxy)propylbenzene (**11**)

11 の合成は4-ブromo-2,6-ジメチルアニソール(**4**)を出発原料として Scheme 2 に示した方法で行った。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メシラート **11** を得た。¹H-NMR スペクトル(Fig.2)より目的物であることが確認できた。今後 **3** と **11** よりかご状化合物 **1** を合成し, ポリマーへの導入を試みる(Scheme3)。合成反応の詳細については当日報告する。

3. 参考文献

[1] P.Dapporto, M.Formica, V.Fusi, L.Giorgi, M.Micheloni, R.Pontellini, P.Paoli, and P.Rossi, "Ligational Properties of Two New Phenolic Aza Cages towards Proton and Alkali Metal Ions - a Theoretical and an Experimental Approach", Eur. J. Inorg. Chem, Vol.2001, No.7, pp1763-1774, 2001.

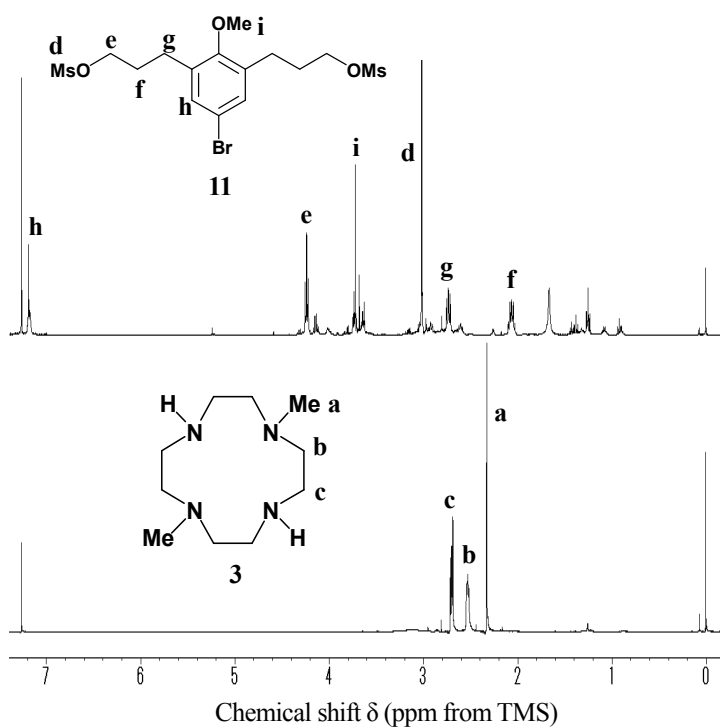
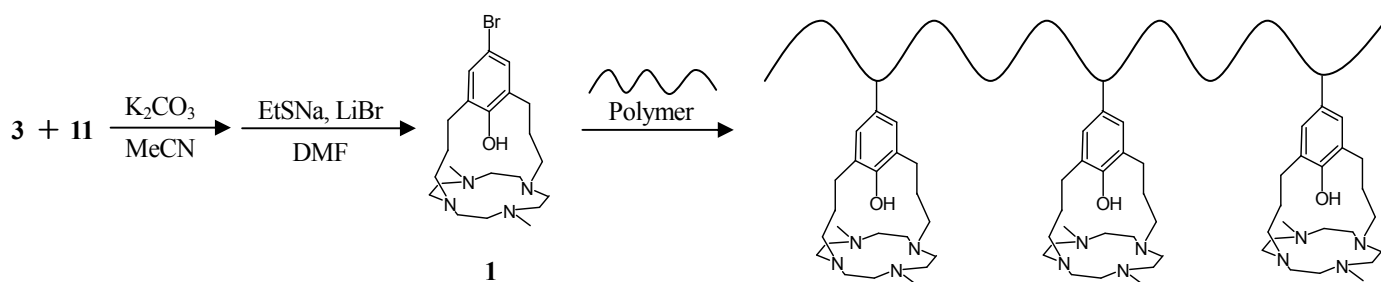


Fig. 2 ¹H-NMR Spectra of **3** and **11** (400MHz, CDCl₃)



Scheme 3 Preparation of Lithium Harvesting Polymer