

N-12

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を目指したかご状化合物の合成
Synthesis of Novel Cage Compound for 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 of an electrically powered car or information terminal. A large amount of lithium ion is contained in seawater, therefore development of effective collecting method of the lithium has been desired, because of low concentration of lithium and high concentration of other metal ion. 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 novel cage compound having a graftable functional group are reported..

1. 諸言

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目指し、グラフト用の官能基を有するかご状化合物(1)の合成を試みた。

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)より目的物であることが確認できた。

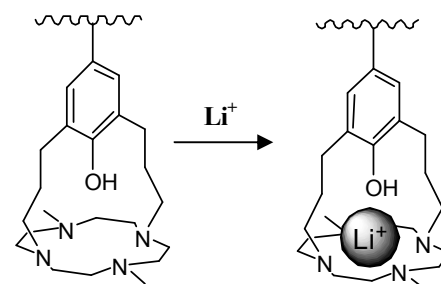
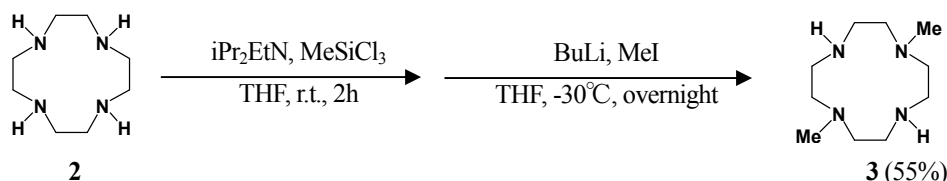
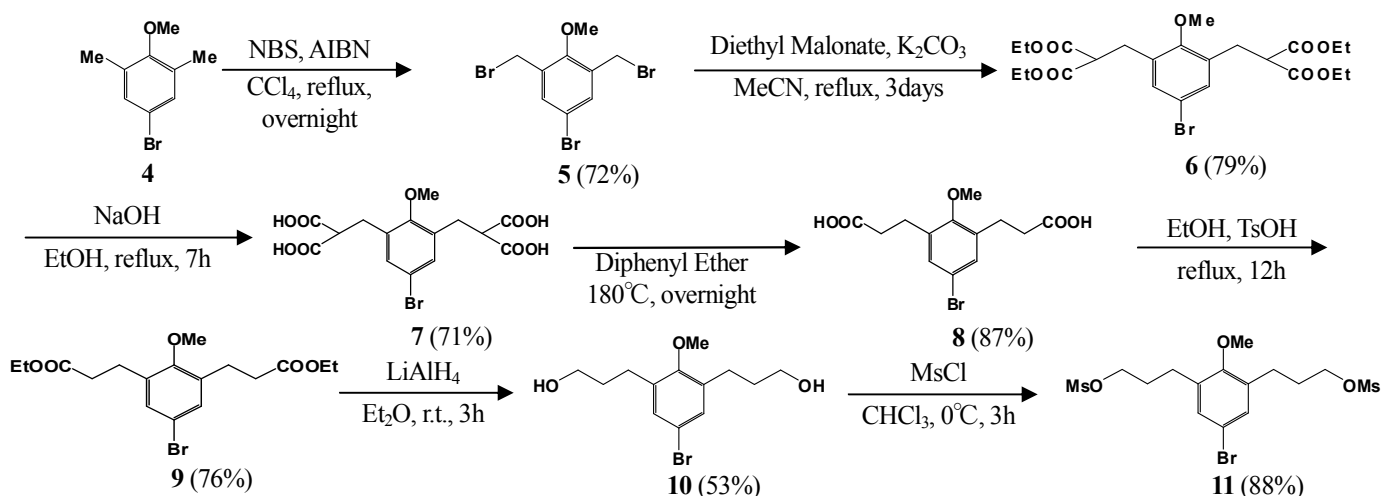


Fig. 1 Selective Lithium Ligation

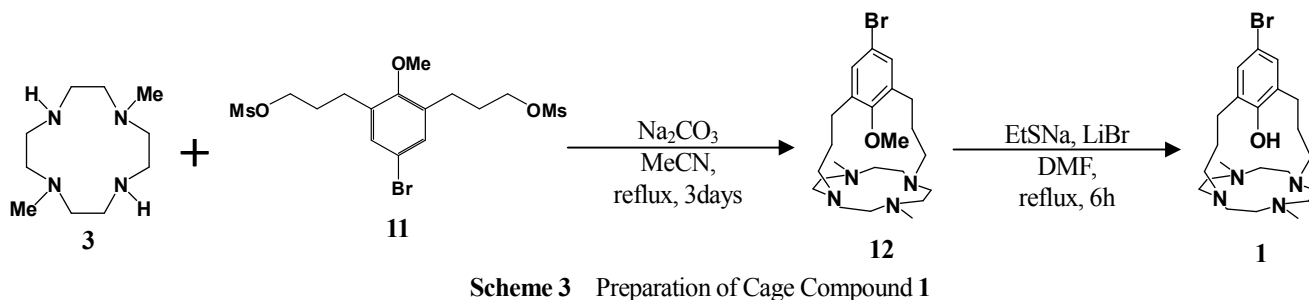


Scheme 1 Preparation of 1,7-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (3)

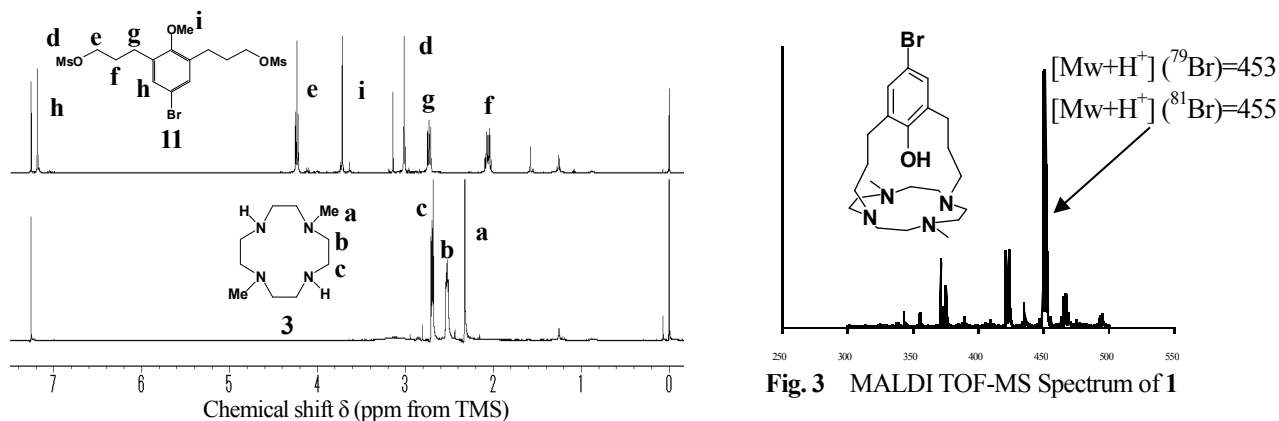


Scheme 2 Preparation of 5-Bromo-2-methoxy-1,3-bis(methylsulfonyloxypropyl)benzene (11)

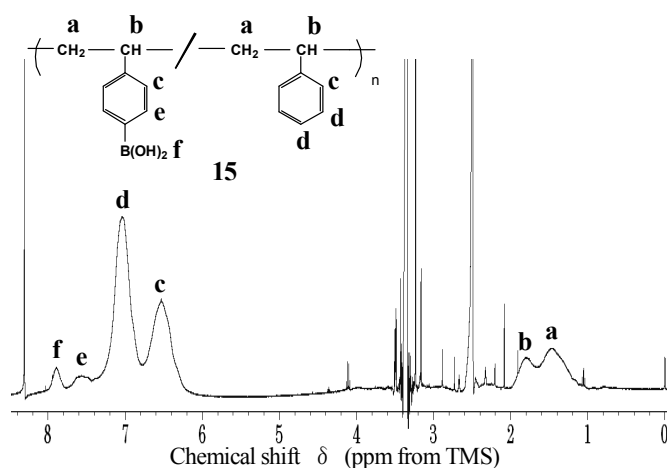
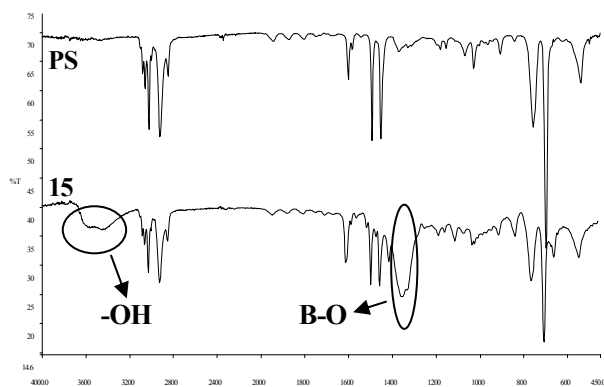
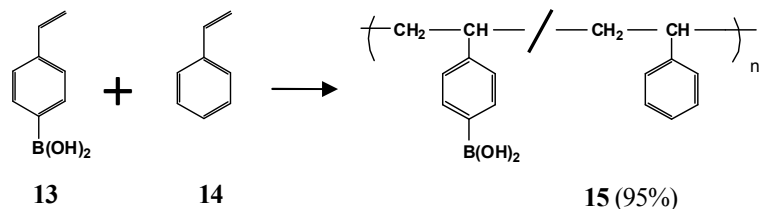
1 : 日大理工・院 (前)・応化, Graduate School on Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.



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。3 と 11 よりかご状化合物 1 を Scheme 3 に示した方法で合成を試み、MALDI TOF-MS 測定(Fig.3)より目的物の生成が示唆された。



次にかご状化合物をグラフトさせるポリマーの重合を行った。グラフト化反応に鈴木・宮浦カップリングを選択し、ボロン酸部位を有する 13 とスチレンを 1:10 の比で共重合した。FT-IR スペクトル(Fig.4)及び¹H-NMR スペクトル(Fig.5)より合成を確認した。それぞれの反応の詳細は当日発表する。



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.