

アザクラウン側鎖を有する新規リチウムイオン回収ポリマーの合成

Synthesis of Novel Lithium Ion Harvesting Polymer Having Azacrown Structure on the Side Chain

○久野貴士¹, 星徹², 青柳隆夫², 萩原俊紀³*Takashi Kuno¹, Toru Hoshi², Takao Aoyagi², Toshiki Hagiwara³

Abstract : In the seawater, a large amount of lithium ion is included. However, the concentration of the ion is extremely low and many other ions are coexisting. Therefore, to use the seawater as a lithium ion supply source, some breakthrough is required. An azacrown ether reported by Tsukube was found to form a complex with lithium ion selectively. By grafting the azacrown to a polymer, it is expected that novel lithium ion harvesting polymer is developed. In this presentation, synthetic study of the lithium ion harvesting polymer is reported.

1. 緒言

電気自動車や情報機器に用いられるリチウムイオン二次電池の発達にともない、リチウムの需要が急増しているが、日本はこれらの資源に乏しく輸入に頼っているのが現状である^[1]。日本は海に囲まれているため、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、海水中には約 2300 億 t という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。そこで当研究室ではアルカリ金属と錯体を形成するクラウンエーテルやアザクラウンのような環状化合物に着目した。これらは環の大きさによってリチウム、ナトリウム、カリウムなどの金属イオンと選択的に錯形成することが知られているため、アルカリ金属の選択的回収には非常に有用であると考えられる。なかでも築部らにより報告されたダブルアームドアザクラウン (1)^[2]、リチウムイオンと非常に高い選択性で錯体を形成するだけでなく、合成が比較的容易であるとともに重合性官能基の導入などの機能化も可能であることから、これをポリマー中に導入することによって実用的な新規リチウムイオン回収ポリマーの合成が期待できる。本研究では、このダブルアームドアザクラウン (1) をポリマー中に導入することによる、合成が簡便な新規リチウム回収ポリマーの合成を目指す。

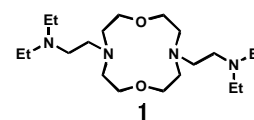
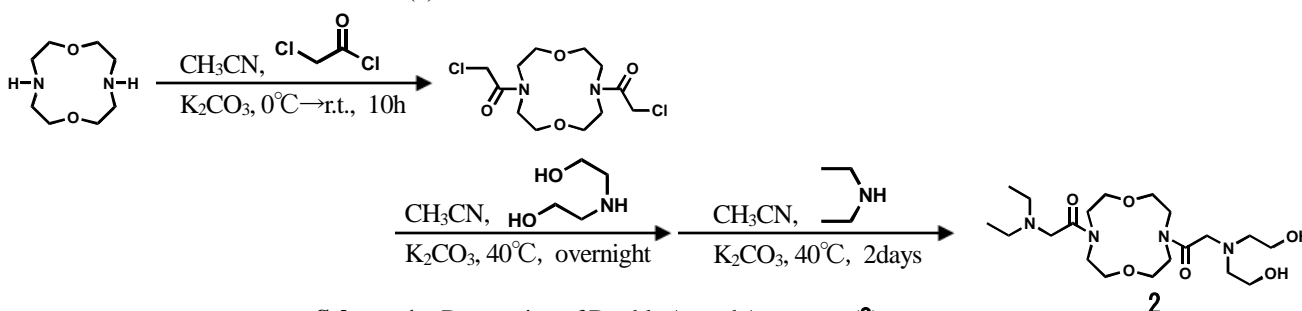


Fig. 1 Double Armed Azacrown (1)

2. 実験

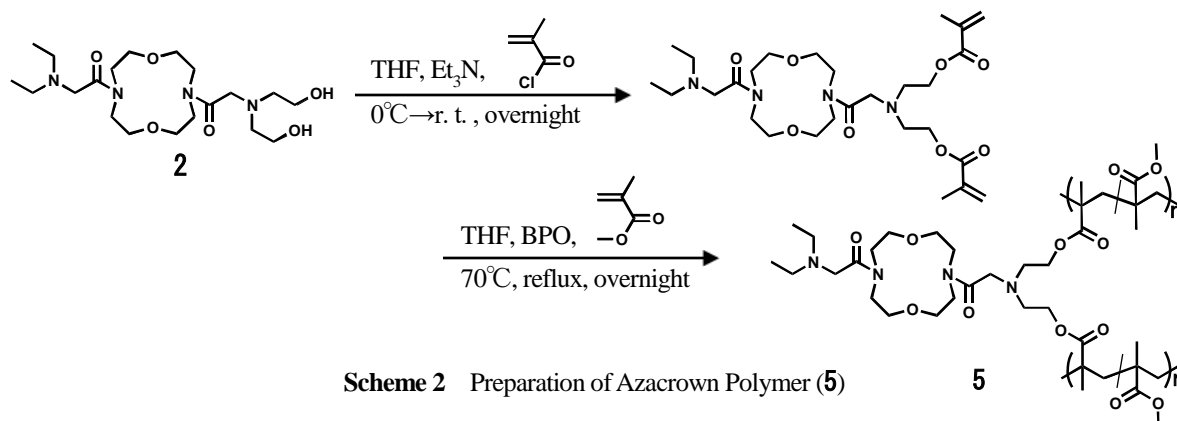
1,7-ジアザ-12-クラウン-4 をクロロアセチル化した後、ジエタノールアミンおよびジエチルアミンと反応させて、官能基化ダブルアームドアザクラウン (2) の合成を行った。



Scheme 1 Preparation of Double Armed Azacrown (2)

得られた粗成 2 に塩化メタクリロイルを反応させて重合基を導入した後、メタクリル酸メチルとの共重合を行い、アザクラウン導入ポリマー (5) を合成した。

1 : 日大院理工, Graduate School of Science and Technology, Nihon University 2 : 日大理工, College of Science and Technology, Nihon University 3 : 日大短大, Junior College, Nihon University



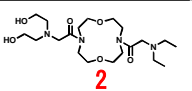
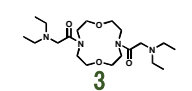
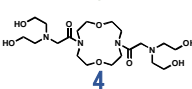
3. 結果および考察

組成 **2** の MALDI-TOF-MS 測定の結果を Fig.1 に示す。目的とする片末端のみにジエタノールアミンが反応したダブルアームドアザクラウン (**2**) のピークが観測されたため合成を確認した。同時に、両末端ジエチルアミン体 (**3**) や両末端ジエタノールアミン体 (**4**) のピークも観測されたが、精製が困難であったため、このまま次の重合基導入反応に用いた。

重合によって得られたポリマーを DMF に含浸させたところ、一部ゲル化が確認された。これはダブルアームドアザクラウンによって架橋されたものと考えられる。また、DMF に溶解した部分の GPC 測定を行ったところ (Fig.3), 分子量 5.4×10^3 のピークが確認された。不溶部分はさらに高分子量化していることが示唆される。低分子量側に出現したピークは反応に関与しなかった官能基を持たないダブルアームドアザクラウン (**3**) であると考えられる。

リチウム回収能の調査結果は当日報告する。

Table Masses of Molecular Ions and Adduct Ions of Azacrowns

Azacrowns	M^+	$[M+H]^+$	$[M+Na]^+$	$[M+K]^+$
 2	432.29	433.30	455.28	471.25
 3	400.30	401.31	423.29	439.26
 4	464.28	465.29	487.27	503.24

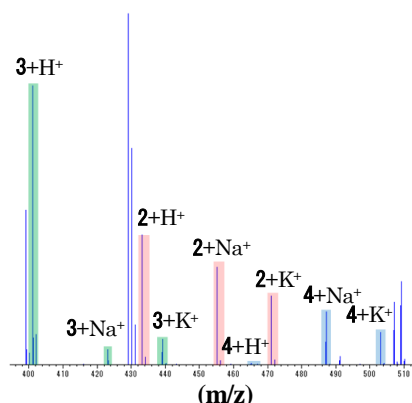


Fig. 1 MALDI-TOF-MS Spectrum of Double Armed Azacrown Mixture (Crude **2**)

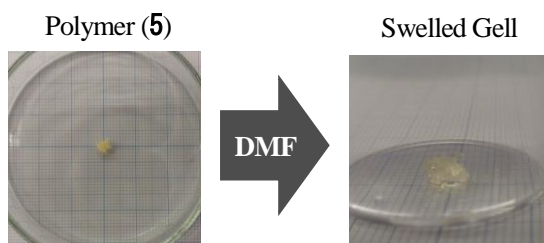


Fig. 2 State Change of the Polymer **5** in DMF

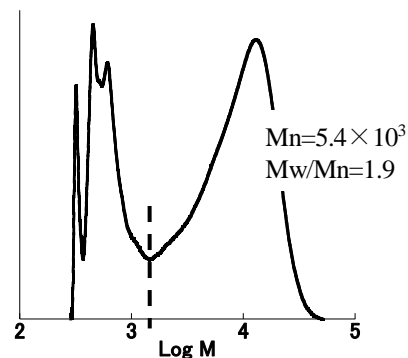


Fig. 3 GPC Curve of DMF Soluble Part of **5**

4. 参考文献

- [1] 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 カレント・トピックス 09-21 号 P1-7 (2009)
- [2] Hiroshi Tsukube, et al, *Tetrahedron*, **53** (10), 3487-3496 (1997)