

リチウムイオンを分離する吸着剤の開発

Development of Absorbent for Lithium Ion

0030111 権藤宏美

Hiromi Gondo

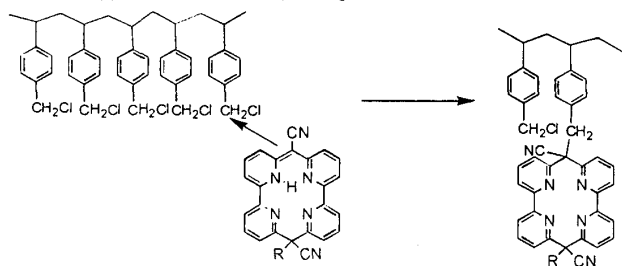
指導教官 小川昭二郎

【目的】

リチウムはノート型パソコンや携帯電話などのリチウムイオン電池として需要が増加している。また医療の現場では、炭酸リチウムが躁うつ病の治療薬として認められている。リチウムイオンの鉱石からの採取には多くのエネルギーを必要で環境に負担がかかるので、鉱石に代わるものとして海水が注目されている。

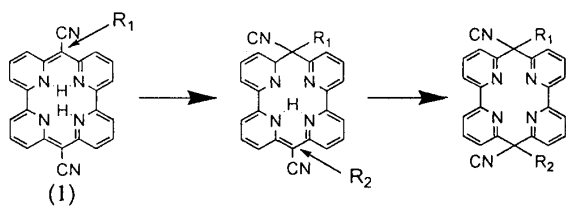
一方で近年、6員環のピリジンおよびその縮合環で大環状構造を形成する化合物の研究が多くなされ、新しい機能性大環状化合物が合成されている。本研究室では、すでに2, 2'-ビピリジン環を含むジシアノテトラアザマクロサイクル(1)が合成され、その誘導体がリチウムイオンを選択的に取り込むという性質が報告された。今後、海水からのリチウムの採取に重要な役目を果たすと期待される。

そこで、実用化のために1を持つ吸着剤を開発し、リチウムイオンを選択的に取り込むポリマーを作ることを目指す。



Scheme 1

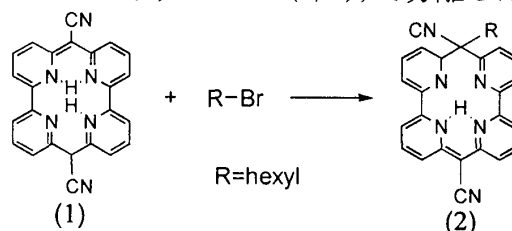
本研究では、吸着剤開発に向けた第一段階として、1のモノ置換体(2)を合成し、モノ置換体に別の置換基を反応させ非対称置換体を合成して、コンフォーメーションへの効果を調べている。



Scheme 2

【実験1】

モノ置換体を得るためにDMF中で1にNaHを加え、1-ブロモヘキサンと120℃で16時間反応させた。溶媒をとばし、残った固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒はクロロホルム：ヘキサン=4:1(v/v))で分離した。



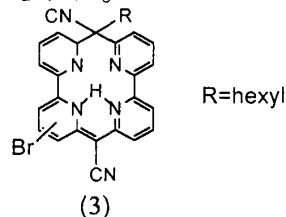
Scheme 3

分離した固体のEI-MSスペクトル、¹H-NMRスペクトルをそれぞれ測定した。

【結果・考察1】

カラムの赤色層は、濃く鮮やかな赤の層と薄い赤の層に分かれた。濃く鮮やかな赤の層からはm/z 470のピークが現れ、2 (C₃₀H₂₆N₆)の分子量と一致した。さらにヘキシル基がとれたm/z 385も検出され、この化合物は2であるといえる。

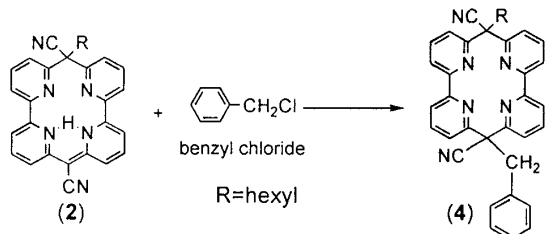
薄い赤色の層では、強度比1:1のm/z 548、550のピークが見られた。ブロモの同位体の存在比が⁷⁸Br (50%)、⁸¹Br (50%)であることから、この化合物は2に下図のようにブロモ基がついたものだと考えられる。このことはNMRの結果からも裏付けられた。



今回の実験では2と共に予想に反して少量であるが3が出来たことは興味深い。

【実験 2】

2 とベンジルクロリドとの反応を試みた。DMF 5cc に 2 0.02g を溶かし、ベンジルクロリドと NaH を過剰に加え、120°C で 3 時間反応させた。DMF を除去するためにクロロホルムと水で抽出し、クロロホルム層をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒はクロロホルム：エーテル：ヘキサン=2：2：1(v/v)）で分離した。

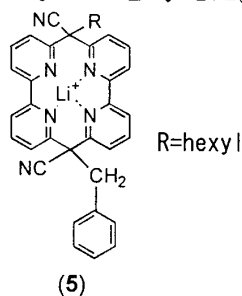


Scheme 4

分離した固体の EI-MS スペクトル、FAB-MS スペクトル、¹H-NMR スペクトルをそれぞれ測定した。

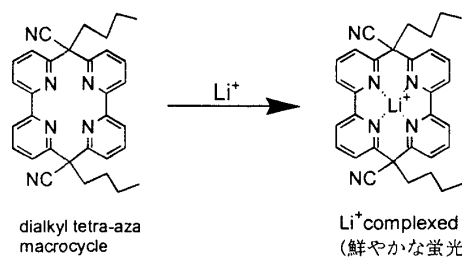
【結果・考察 2】

シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、いくつかの蛍光の層と赤色の層に分離することができた。目的物 4 (C₃₆H₃₃N₆) の分子量は 560 であるが、このピークが見られる層は測定できなかった。代わりに m/z 567 のピークが検出された。確認のために EI-MS スペクトルと FAB-MS スペクトルの両方で測定したがいずれも同様の結果となった。この理由として、リチウムの原子量は 7 であり、目的物 4 がリチウムイオンを取り込んで 5 のようなリチウムイオン錯体になったのではないかと考えた。



過去にもジ置換体において、加えていないリチウムを取り込んだリチウムイオン錯体のみが測定されたことがある。私たちはこれらのマクロサイクルのリチウムイオンを取り込む働きに着目しているのだが、特にジ置換体はマクロサイクル内に水素が存在しないことから、リチウムイオンとの結合性が非常に強いことが知られている。また、ジブチル体はリチウムイオンを取り込むと強い蛍光を示すことがわかっているが (Scheme 5)、この化合物は非常に強

い蛍光を示した。これらのことから、m/z 567 のピークの化合物は目的物 4 のリチウムイオン錯体 5 であると考えられる。



Scheme 5

¹H-NMR スペクトルの結果も予想を裏付けるものであった。下図に原料である 2 と 5 のピリジン環部分 (7.0~9.0 PPM) の ¹H-NMR スペクトルを示す。2 はピリジン環部分が自由に動くことができるため、平均化されて左右のスペクトルが重なり非常にシンプルなスペクトルとなっている (Figure 1)。一方、5 のスペクトルは非常に複雑なものとなった (Figure 2)。これは、5 はかさ高い置換基であるベンジル基をもつことで、分子運動が妨げられてゆがんだ構造となり、対称性が失われてモノ置換体では重なっていたスペクトルがばらばらに現れることに加えて、トランス体とシス体があるため 2 種類の混合物となっていて、それぞれの 2 組のトリプレットと 4 組のダブルットが重なり合っているからだと考えられる。

