

## 大環状色素化合物のアルキル化とリチウムイオン選択性

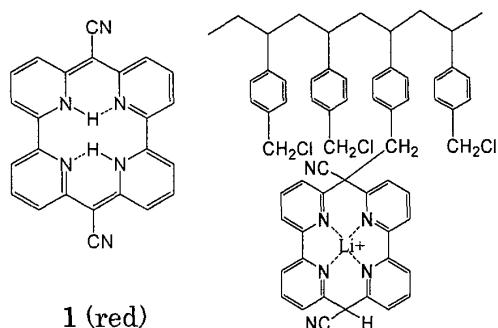
Alkylation of Macrocyclic Pigment Compound  
and The Selectivity for Binding of Lithium Ion

0330103 大野 藍 OHNO Ai

指導教員 小川 昭二郎

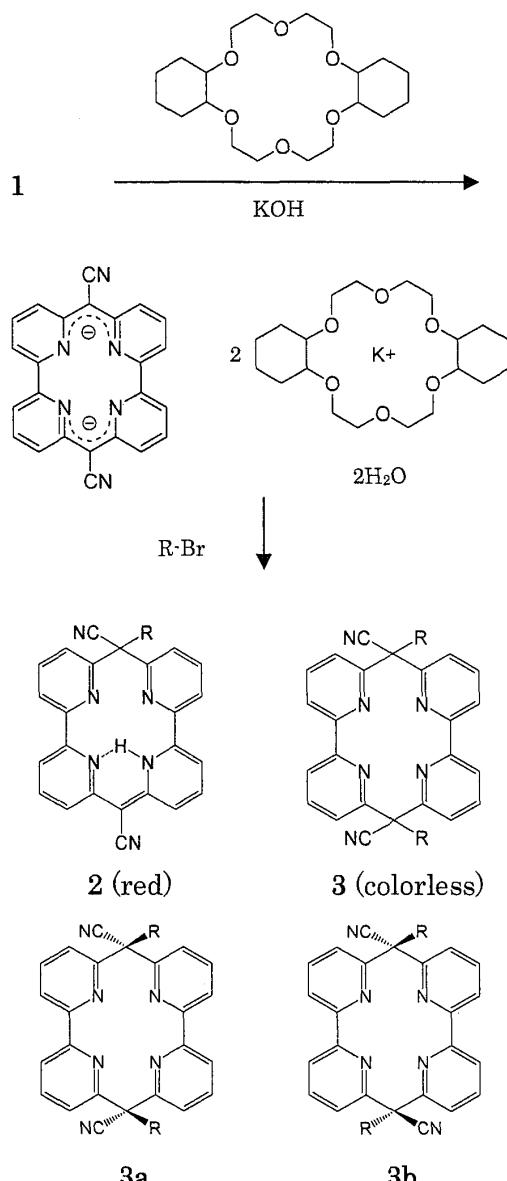
## 【目的】

本研究室では、2,2'-ビピリジンを含むジシアノテトラアザマクロサイクル **1** の種々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を確認している。**1** の実用化に向けてリチウム選択性吸着剤の開発を目的とし、下図のようにポリマーの中にマクロサイクルを結合させることを目的としている。



Scheme 1

**1** は溶解性が非常に低いが、アルキル化することによって溶解性を増す。**1** の置換体としてはモノ置換体 **2**、ジ置換体 **3** が考えられる。さらに **3** の中にはシス体 **3a** とトランス体 **3b** が存在する。ブチル化した **2** と **3** はリチウムイオンに対する高い選択性を示すが、**2** と **3** では取り込みの強さが異なることがわかっている<sup>1</sup>。また、置換基の種類によっても選択性の違いが見られる。本研究ではまずさまざまな置換基を用いて **2** や **3** を合成する方法を開発し、置換基によってリチウムイオンの吸着力および選択性にどのような影響を及ぼすか調べる。



Scheme 2

### 【1のヘキシル化反応】

1のヘキシル化により 3(R=hexyl)の合成を試みた。置換基導入法として、これまでの NaH を用いる方法からクラウンエーテル/KOH 法を検討した。クラウンエーテルは NaH よりも有機溶媒に対する溶解性が高いため、効果があると考えられる(Scheme 2)。

生成物をシリカゲルカラム(展開溶媒;クロロホルム:ヘキサン=4:1(v/v))で分離した。得られたフラクションの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定すると、2(R=hexyl)と、少量だが 3b(R=hexyl)が得られたと考えられるが、さらに検討が必要である。

### 【1のベンジル化反応】

クラウンエーテル/KOH 法は 3 を合成するのに有効であると思われる所以、実験 1 と同様に 1 のベンジル化による 3(R=benzyl)の合成を試みた。

今回の実験では 80°Cで 6 時間攪拌したが、未反応のTAMCがなかったので反応性のよい実験だったと言える。しかし、目的物以外にも多くの副生成物が得られた。すなわち、多くの副生成物を作ってしまった。生成物の HPLC の結果を Fig. 1, A に示す。一方実験中の反応液の様子から、置換基を加えて短時間・低温度で反応したように考えられる。これらのことから反応時間が長いために分解反応が進んで副生成物ができてしまったと考えられる。

そこで時間と温度を変えて再度実験を行った。クロロメチルベンゼンを加えたあと、ゆっくりと温度を上げ、1 時間で反応を終了させた。反応終了時の温度は 65°Cであった。このときの生成物の HPLC の結果を Fig. 1, B に示す。

HPLC を比較すると、副生成物が少なかったことがわかる。また未反応の TAMC もなかった。クロマトグラムは主に 3 本のピークを示した。

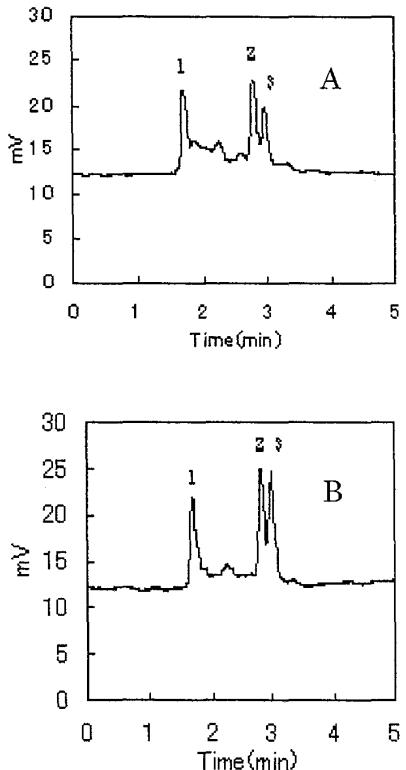


Fig. 1 ベンジル化反応の HPLC

生成物を分取用 HPLC(ODS, 10 mm φ × 250 mm カラム、溶離液メタノール、流速 4 ml/min)で分け、それぞれのフラクションの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定すると、ピーク 2 より 2(R=hexyl)がと考えられる物質が得られた。ピーク 3 より 3(R=hexyl)と思われる物質も得られたが、こちらは検討中である。

### 【まとめ】

TAMC との反応は、ヘキシル基よりベンジル基との方がマイルドな条件で起こることがわかった。よって、最終目的であるクロロメチル化ポリスチレンとの反応が期待できる。この反応を試み、選択的リチウムイオン吸着樹脂の調製を目指すこととする。

### 【参考文献】

- Yoko Nakatani, Rizwangu Ibrahim, Shojiro Ogawa, J.Am.Chem.Soc., 2002, 124, 4936-4937