

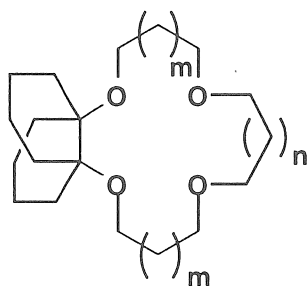
9514 デカリノーX-クラウン-4 (X=12, 13, 14, 15)の合成とリチウムイオン選択性

助成研究者：小廣 和哉 (新居浜工業高等専門学校 数理科)

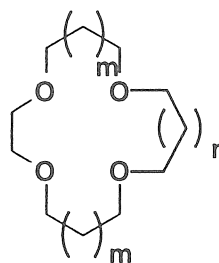
1. 研究目的 リチウムイオン選択電極用の高選択性クラウンエーテルの開発を目的に、デカリンサブユニットを一つ含むクラウンエーテル**3**を合成し、この化合物がLi⁺選択性低下の要因であるNa⁺とのサンドイッチ型錯体の形成を抑制することにより極めて高いLi⁺/Na⁺選択性を示すことを明らかにしている。本研究では、デカリン骨格の持つサンドイッチ錯体抑制効果が他のクラウン-4系においても有効であるかどうかを明らかにする目的で、あらたにデカリノー-X-クラウン-4 (X=12, 13, 15) (**1**, **2**, **4**)を合成し、これらのクラウンエーテルのイオン選択性におよぼすデカリンサブユニットの効果について検討を加えた。

2. 研究方法 クラウンエーテル**1**, **2**, **4**を新たに合成した。これらのクラウンエーテルによる水/ジクロロメタン系でのアルカリ金属ピクレーートの抽出率、および、イオン選択膜としての選択係数をクラウンエーテル**3**の場合と比較し、アルカリ金属イオン選択性を検討した。

3. 結果と考察 抽出率および選択係数から、クラウンエーテル**2**, **4**はクラウンエーテル**3**には及ばないものの良好なLi⁺/Na⁺選択性を示すこと、ならびに、クラウンエーテル**1**は低いながらLi⁺に選択性を示すことが明らかになった。このように、新たに合成したクラウンエーテル**1**, **2**, **4** (12から15員環)では、デカリン骨格を持たないこれらのプロトタイプのクラウンエーテル**16** (Na⁺選択性), **17** (Na⁺選択性), **19** (Li⁺/Na⁺選択性ほとんどなし)の場合と大きく異なり、すべての場合においてLi⁺選択性を示すことを明らかにした。



1: m=0, n=0
 2: m=0, n=1
 3: m=1, n=0
 4: m=1, n=1



16: m=0, n=0
 17: m=0, n=1
 19: m=1, n=1

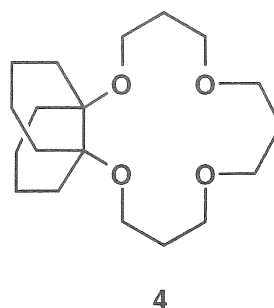
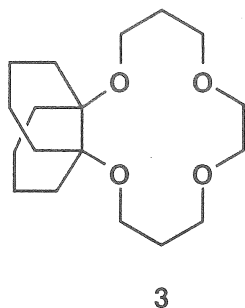
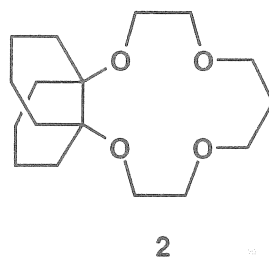
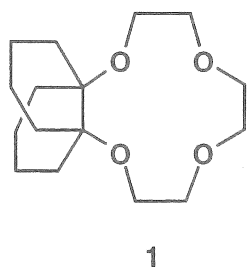
9 5 1 4 デカリノーX-クラウン-4 (X=12, 13, 14, 15)の合成とリチウムイオン選択性

助成研究者：小廣 和哉 (新居浜工業高等専門学校 数理科)

1. 研究目的

リチウムイオン濃度を定量する実用性の高い手法の一つとして、装置・操作の簡便性の点からイオン選択電極法があげられる。高選択性を示すイオン選択電極の開発は、高いイオン選択性を示すニュートラルキャリアをいかに開発するかにかかっている。これまでに多種多様のリチウムイオン用ニュートラルキャリアとしてのクラウンエーテルが合成され、その有効性が報告されている¹⁾。一方、我々は、先にイオン選択性低下の要因であるナトリウムイオンとのサンドイッチ型錯体の形成を抑制し高いLi⁺/Na⁺選択性を実現することを目的として、かさだかいデカリンサブユニットを一つ含むデカリノ-14-クラウン-4 (3) を合成し、これをニュートラルキャリアとするイオン選択電極がこれまで報告されているものの中で最も高いLi⁺/Na⁺選択性を示すものの一つであることを報告した²⁾。

本研究では、デカリン骨格の持つサンドイッチ錯体抑制効果が他のクラウン-4系においても有効であるかどうかを明らかにする目的で、あらたにデカリノ-X-クラウン-4 (X=12, 13, 15) (1, 2, 4) を合成し、これらのクラウンエーテルのイオン選択性におよぼすデカリンサブユニットの効果を検討した。

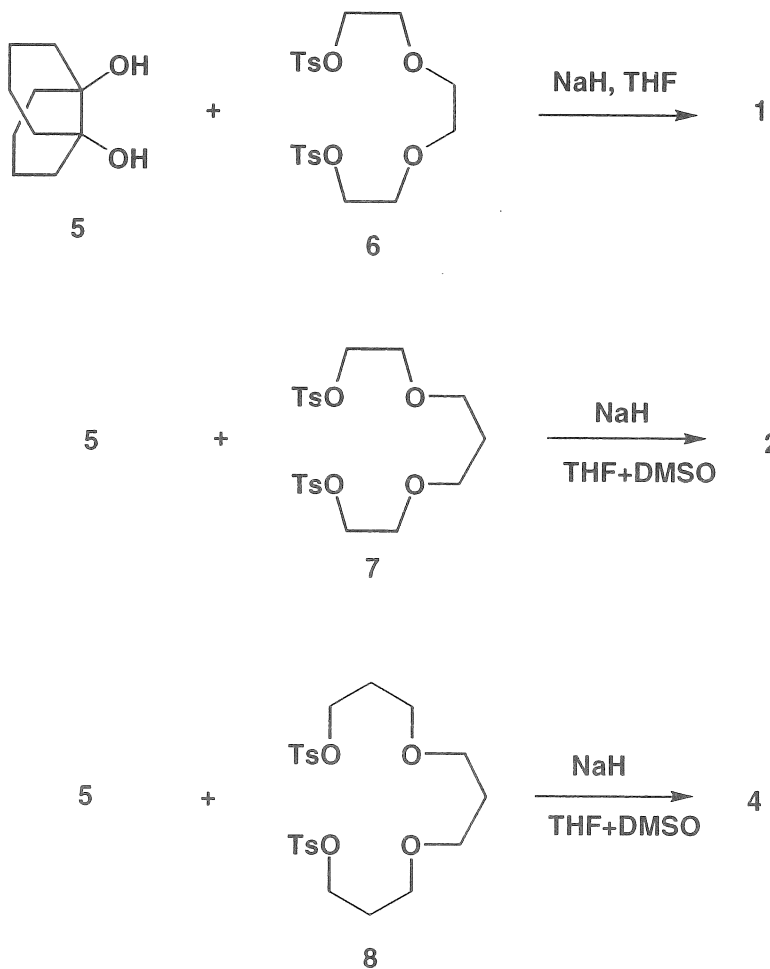


2. 研究方法

2. 1. 合成

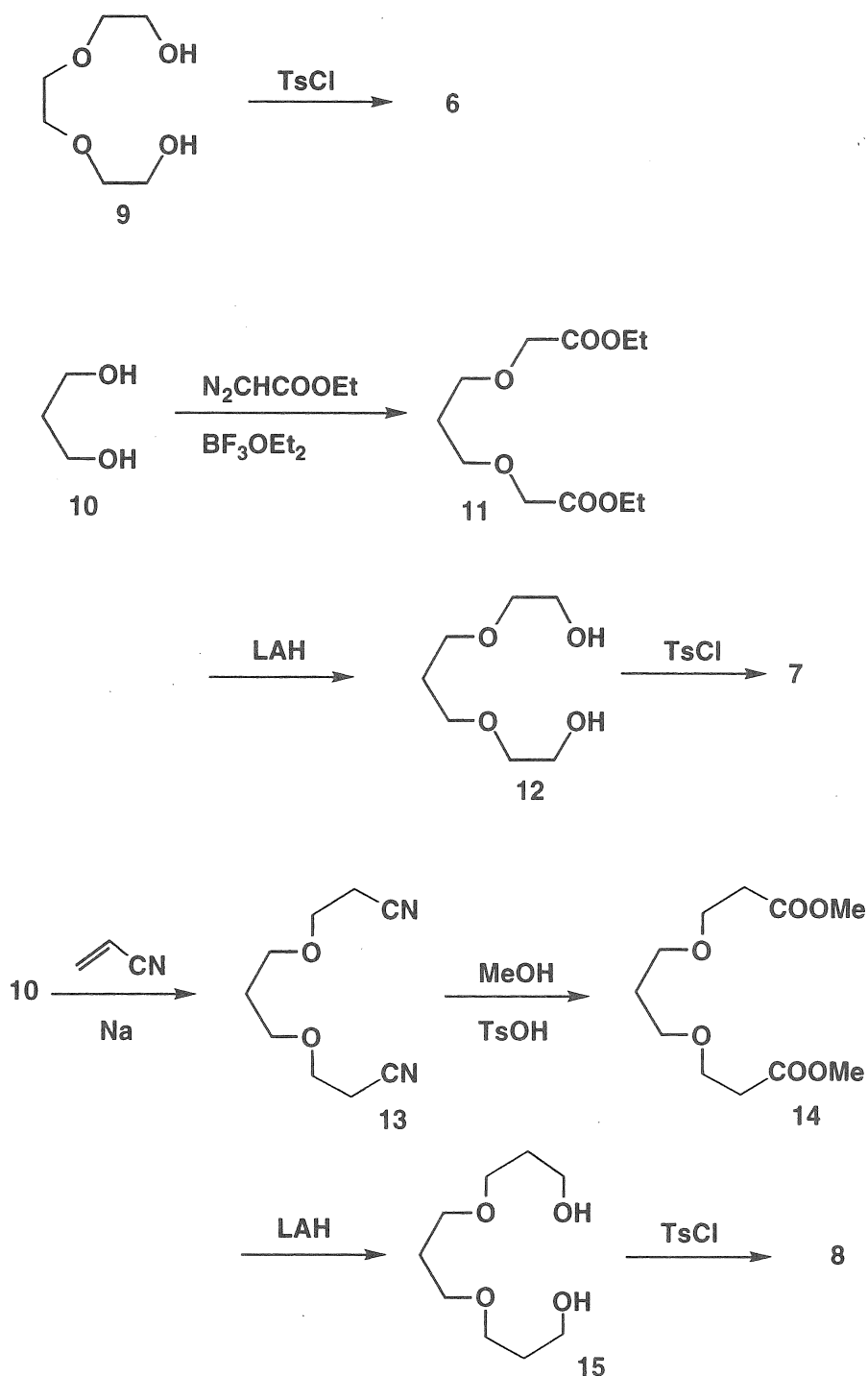
クラウンエーテル1, 2, 4はScheme 1 に従い合成した.

Scheme 1



これらの反応に用いたジトシレート 6, 7, 8, はScheme 2 に従い調製した.

Scheme 2

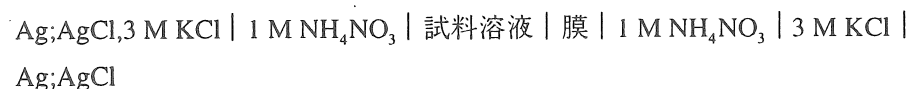


2. 2. クラウンエーテルによるアルカリ金属ピクレートの水/ジクロロメタン系での抽出率

50 mlの遠沈管に0.200 Mのアルカリ金属水酸化物水溶液 5 ml, 14.0×10^{-5} Mのピクリン酸水溶液 5 ml, クラウンエーテルの 7.00×10^{-4} Mジクロロメタン溶液 10 mlを入れ, $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で30分振盪した. 遠心分離により二層を完全に分離した後, ジクロロメタン層を一定量吸い上げ, 溶媒を留去した. 残渣に一定量のアセトニトリルを加え375 nmの吸光度を測定した. アルカリ金属ピクレートのモル吸光係数 ($\epsilon=18150$ l/mol \cdot cm, アセトニトリル中) を用いてジクロロメタン中のアルカリ金属ピクレートの濃度を算出し, 抽出率を決定した³⁾.

2. 3. イオン選択電極のイオン選択係数

ポリ塩化ビニル 26~29%, 膜溶媒 67~70%, クラウンエーテル 2~3%, KTCPB 1%よりなる電極感応膜を調製し, 直径7mmの円盤状に切り取り電極本体の先端に取りつけた. 実験に用いたイオン選択電極の構成は次の通りである.



3. 研究結果と考察

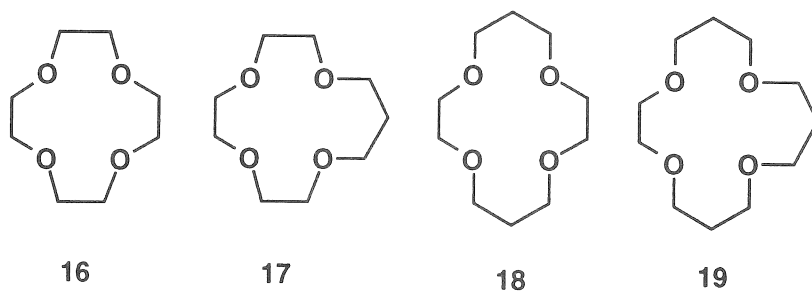
3. 1. 合成

クラウンエーテル **1**, **2**, **4**は, Scheme 1 に従い, デカリンジオール (**5**) と相当するジトシレート**6**, **7**, **8**とを, NaHを塩基, 過塩素酸リチウムを鑄型, THFあるいはTHF/DMSO混合物を溶媒とし, 高度希釈法により, それぞれ, 3.4, 1.8, 2.0%の収率で合成した. ここでTHF/DMSO混合溶媒を用いたのは, トシレート**7**, **8**のTHFに対する溶解度の低さのためである. これらの反応に用いたジトシレート**6**, **7**, **8**はScheme 2に従い, 市販のトリエチレングリコール (**9**) あるいは1,3-プロパンジオール (**10**) から効率よく調製した.

3. 2. クラウンエーテルによるアルカリ金属ピクレートの抽出率

クラウンエーテルのアルカリ金属イオンに対する選択性を知る目的で, アルカリ金属ピクレートの水/ジクロロメタン系での抽出率を測定した (Table 1, Fig.1). かさだかい置換基をもたないプロトタイプの14-クラウン-4 (**18**) は内孔径に一致するLi⁺に対し選択性を示し, 内孔径が小さい12-クラウン-4 (**16**) および13-クラウン-4 (**17**) はサンドイッチ型錯体の形成によるNa⁺選択性を示すことが報告されている⁴⁾.

さらに、内孔径が Li^+ より大きい15-クラウン-4（**19**）では、 Li^+ と Na^+ に対しほとんど同程度の抽出能を示すことが知られている⁴⁾。今回新たに合成したクラウンエーテルの抽出率は、これらのプロトタイプクラウンエーテルと大きく異なる結果を与えた。すなわち、クラウンエーテル**2**、**4**は、それぞれ、 Li^+ に対し18.4、34.4%、 Na^+ に対し1.1、6.1%の抽出率を示した。これより**2**は**3**と同程度の、また、**4**は**3**より少し低い Li^+ 選択性を示すことが判明した。このように、デカリンサブユニットを導入することにより Na^+ に対するサンドイッチ型錯体の形成を抑制し、本来 Na^+ 選択性であるクラウンエーテル**17**、**19**のイオン選択性を Li^+ 選択性へと変化させることに成功した。一方、クラウンエーテル**1**はこの条件ではどの金属イオンもほとんど抽出できなかった。



3. 3. イオン選択係数

これらのクラウンエーテルのより詳細なイオン選択性を検討する目的で、イオン選択電極膜としてのイオン選択性を、電極の選択係数により検討した（Table 2, Fig. 2）。抽出率から予想されるように、クラウンエーテル**2**、**4**はクラウンエーテル**3**には及ばないものの、良好な Li^+/Na^+ 選択性を示した。また、抽出率測定では値が低すぎてイオン選択性を議論できなかったクラウンエーテル**1**についても Na^+ ではなく Li^+ に低いながら選択性を示すことが明らかとなった。このように、12から15員環のクラウンエーテルでは、内孔の大きさが変化しても、デカリンサブユニットをただ一つ導入することにより、 Li^+ 選択性を発現させ得ることが判明した。

4. 今後の課題

以上のように、極めて単純な構造のデカリンサブユニットをただ一つ含むクラウンエーテル**1**、**2**、**4**はクラウンエーテルの員数にかかわらずリチウムイオン選択性を示すことを明らかにした。今後、この興味あるデカリンサブユニットを含む新た

なニュートラルキャリアを分子設計し、高いイオン選択性を示す試薬の開発を行う予定である。

5. 参考文献

- 1) 一例として、坂本英文, 分析, 468 (1992).
- 2) K. Kobiro, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, 印刷中; K. Kobiro, Y. Tobe, K. Watanabe, H. Yamada, and K. Suzuki, *Anal. Lett.*, **26**, 49 (1993); K. Suzuki, H. Yamada, K. Sato, K. Watanabe, H. Hisamoto, Y. Tobe, and K. Kabiro, *Anal. Chem.*, **65**, 3404 (1993).
- 3) C. J. Pedersen, *Fed. Proc.*, **27**, 1305 (1968).
- 4) Y. Liu, Y. Inoue, T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3044 (1990).

Table 1. Extraction of alkali metal picrates by crown ethers, **1**, **2**, **3**, and **4**, in water/dichloromethane system.

Crown ether	Extractability/%					Li ⁺ /Na ⁺ selectivity
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	
1	0.8	0.4	0.6	1.4	0.6	2
2	18.4	1.0	1.2	1.1	1.4	18
3	80.6	5.0	1.2	1.2	0.7	16
4	34.4	6.1	1.4	1.5	1.5	6

[crown ether]= 7.00×10^{-4} M, [picric acid]= 7.00×10^{-5} M, [alkali metal hydroxide]=0.100 M.
25.0 \pm 0.1 $^{\circ}$ C.

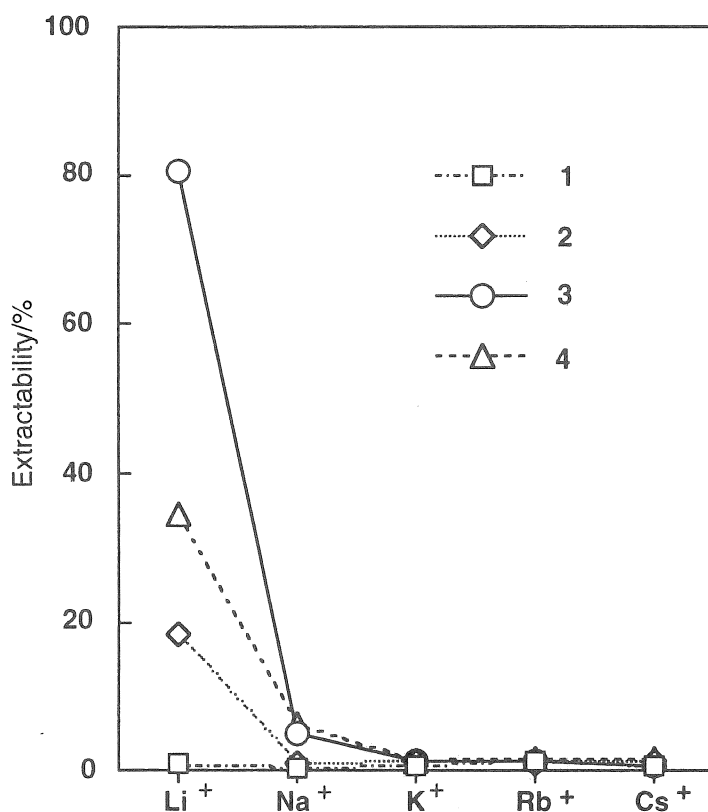
Fig. 1. Extraction of alkali metal picrates by crown ethers **1**, **2**, **3**, and **4** in water/dichloromethane system.

Table 2. Selectivity coefficients ($\log K_{Li,j}^{pot}$) of the PVC-matrix membrane electrodes based on crown ethers **1**, **2**, **3**, and **4**.

Crown ether	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
1	0.00	-1.25	-1.11	-1.08	-1.00	-0.98	-3.47	-3.24	-3.44	-3.46
2	0.00	-2.35	-2.70	-2.82	-2.70	-2.87	-4.74	-4.30	-4.32	-4.20
3	0.00	-3.30	-3.70	-3.75	-3.55	-3.80	-5.00	-5.50	-5.75	-5.75
4	0.00	-1.74	-3.81	-3.35	-3.13	-3.25	-4.62	-4.91	-4.34	-4.25

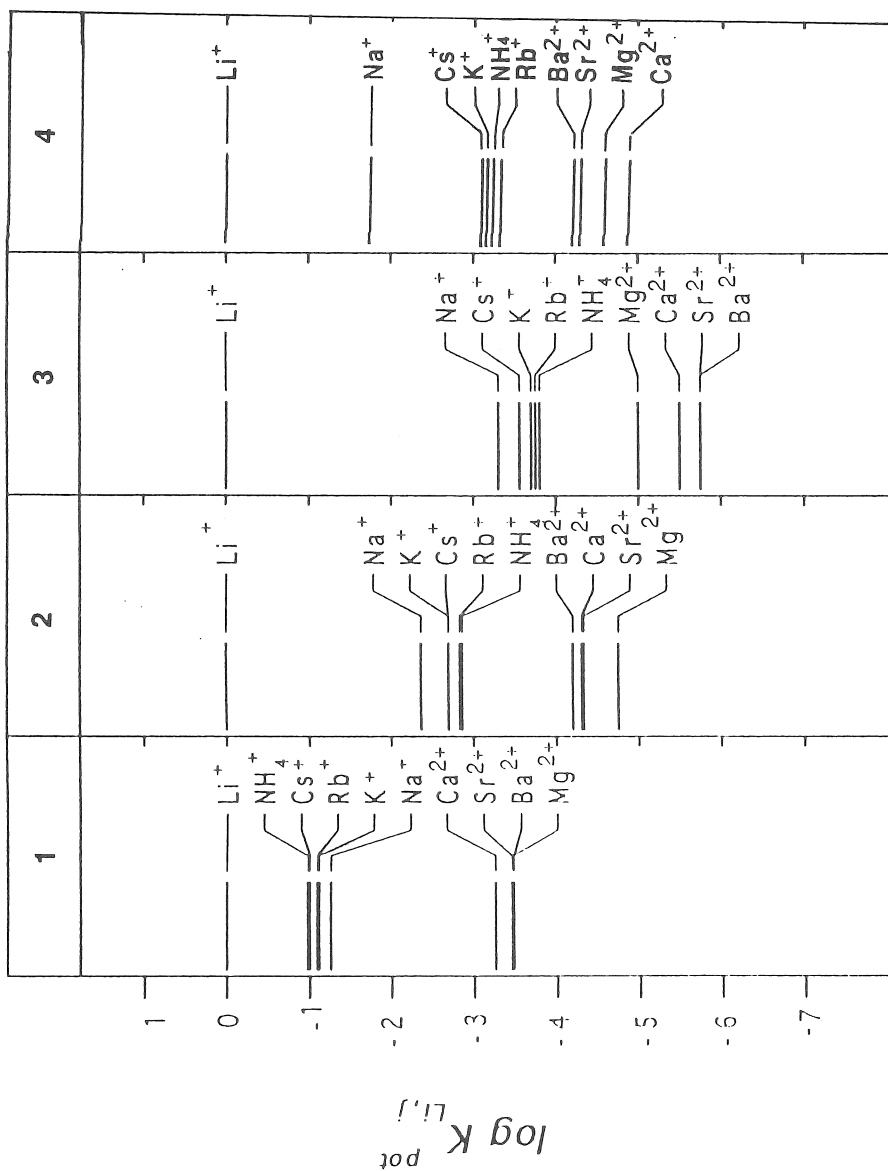


Fig. 2. Selectivity coefficients ($\log K_{Li,j}^{pot}$) of the PVC-matrix membrane electrodes based on crown ethers 1, 2, 3, and 4.

Synthesis and Lithium Ion Selectivity of Decalino-X-crown-4 (X=12, 13, 14,15)

Kazuya Kobiros

Department of Science, Niihama National College of Technology,
7-1 Yagumocho, Niihama, Ehime 792

Summary

A new class of decalino-X-crown-4 (X=12, 13, 14) (**1**, **2**, **4**) was synthesized in 3.4, 1.8, and 2.0 % yields, respectively, by the reaction of decalin diol (**10**) and corresponding ditosylates **6**, **7**, and **8**, using NaH as a base, NaClO₄ a template, and THF or THF/DMSO mixture a solvent with a high dilution technique.

Alkali metal ion selectivity was determined by means of extraction of alkali metal picrates into dichloromethane as well as selectivity coefficients ($\log K_{Li,j}^{pot}$) of ion-selective electrodes. Although prototype crown ether **17** without any substituent exhibits Na⁺ selectivity and **19** no Li⁺/Na⁺ selectivity in solvent extraction, crown ethers **2** and **4**, each containing one decalin subunit, show good lithium ion selectivity. In accordance with the results of the solvent extraction, all of decalino-crown ethers **1**, **2**, **4** show Li⁺ selectivity in the selectivity coefficients of the electrodes.

As a result, one introduced decalin subunit changes the ion selectivity of prototype crown ethers with 12-15 membered ring from Na⁺ to Li⁺.