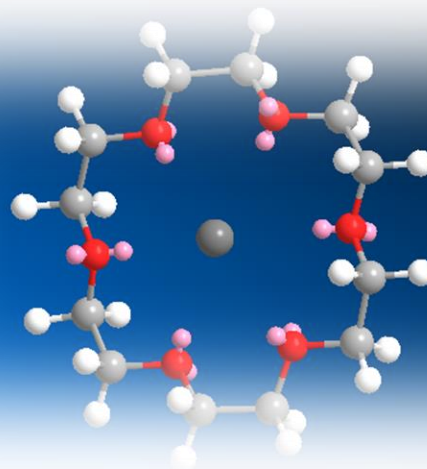
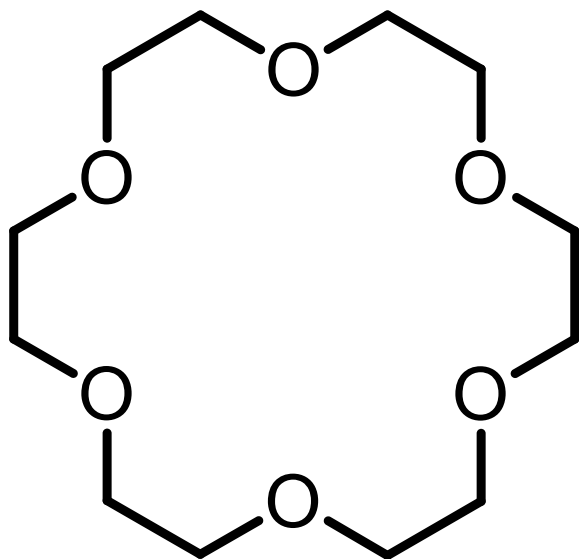


第4回講義 (4) クラウンエーテル

テキスト p.168-170 6.3.3 環状配位子

p.168 COLUMN C.J. Pedersenの功績

18-crown-6



テキスト

p.168-170 6.3.3 環状配位子

p.168 COLUMN

C.J. Pedersenの功績

768 6章 錯体


6.3.3 環状配位子

1967年、C. J. Pedersenによって18-クラウン-6(1.4.7.10.13.16-ヘキサオキサシクロオクタデカン)をはじめとするクラウンエーテルが発見され、有機化学に新たな分野が開拓された(図 6.10)。クラウンエーテルと金属イオンとの錯体の化学量論(stoichiometry)や安定性には、その内孔径と金属イオンの直径が大きく影響する。たとえば2.6~3.2 Åの内孔径をもつ18-クラウン-6は、Na⁺(直径=約2.0 Å)やRb⁺(直径=約3.0 Å)(MeOH中でlog K_{st} = 4.4および4.6)よりも、K⁺(直径=約2.7 Å)に対して親和性が高い(MeOH中log K = 6.1)。さらに大きいCs⁺(直径=約3.3 Å)とは2対1、または3対2錯体が単離される。すなわち、内孔径とはほぼ同じ大きさのカチオンと安定な1対1錯体を生成しやすい。クラウンエーテルと金属イオンの相互作用は、静電的なものであると考えられる。


18-クラウン-6に比べ、対応する非環状化合物ペンタグリムとK⁺の錯体の安定度定数は、MeOH中log K_{st} = 2.2と小さくなる(図 6.10)。錯体生成に伴うエントロピー変化が不利であるためと考えられ、あらかじめ環状構造をもつほうがイオンの包接に有利であることがわかる。

クラウン-金属イオン錯体の安定性(K_{st})は溶媒によっても変化する。たとえば、MeOH中のK_{st}は水溶液中のそれに比べて10³~10⁴倍も大きくなる。これは、MeOHのほうが水より溶媒和が弱い(すなわち溶媒和エンタルピーが小さい)ため、錯体生成に伴う脱溶媒和が容易である、つまり(-ΔH)値が大きくなるためと考えられる。


さらにJ.-M. Lehnらは、18-ジアザクラウン-6のような単環状ジアザクラウン化合物の二つの窒素を架橋し、二つの窒素原子を橋頭とする双環状化合物、クリプタンドを設計、合成した(図 6.10)。クリプタンドは単環状化合物以上に金属イオン親和性、選択性が高く、いったん取り込まれた金属イオンの解離も非常に遅い。たとえば、[2.2.1]クリプタンドとNa⁺のlog K_{st}はH₂O中で5.4であり、Li⁺(H₂O中でlog K_{st} = 2.5)やK⁺(H₂O中でlog K_{st} = 4.0)より安定な1対1錯体を与える。




C. J. Pedersen
(1904-1989)、アメリカの化学者。1987年ノーベル化学賞受賞。




J.-M. Lehn
(1939-)、フランスの化学者。1987年ノーベル化学賞受賞。



クラウンエーテル-K⁺錯体



ペンタグリム



クリプタンド[2.2.1]-Na⁺錯体

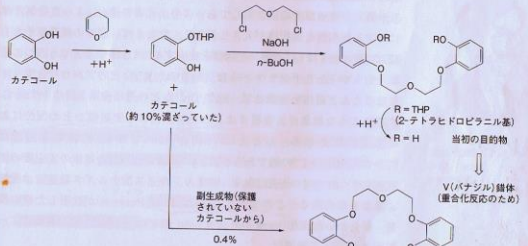
図 6.10 クラウンエーテル錯体の例

769 錯体生成の平衡 6.3

C. J. Pedersenの功績

クラウンエーテルを発見した Charles J. Pedersen は、1904年に韓国釜山市でノルウェー人の父と日本人の母との間に生まれ、長崎と横浜で中等教育を受けた。1922年に選米し、1927年にMITでM. S. (日本の修士号に相当)を取得した。指導教授であったJ. F. Norris教授に博士課程への進学を薦められたが、経済的な理由でDuPont社に入社した。

1961年にオレフィンの重合化反応のためのバナジウム触媒の活性向上、およびポリマー中に残存する触媒の不活性化というテーマで研究を始めた。彼は、バナジルVOキレート剤としてフェノール骨格をもつ配位子を考えて、その合成を行った。その原料はカテコールであったが、THP基で保護されていないものが約10%含まれていた。彼は保護されていない化合物からできる副生成物を反応後に精製するつもりでいた。しかし、反応後に微量(0.4%)に生成していた無色結晶を単離したところ、その構造は当初目的とした化合物ではなく、元素分析などの結果から、ものにジベンゾ-18-クラウン-6と名づけられる環状エーテル化合物であり、その空孔にさまざまなアルカリ金属イオンを取り込むことが明らかとなった。その構造と性質が発表されたのが、1967年5月のアメリカ化学会誌であった*J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2495 (1967)。



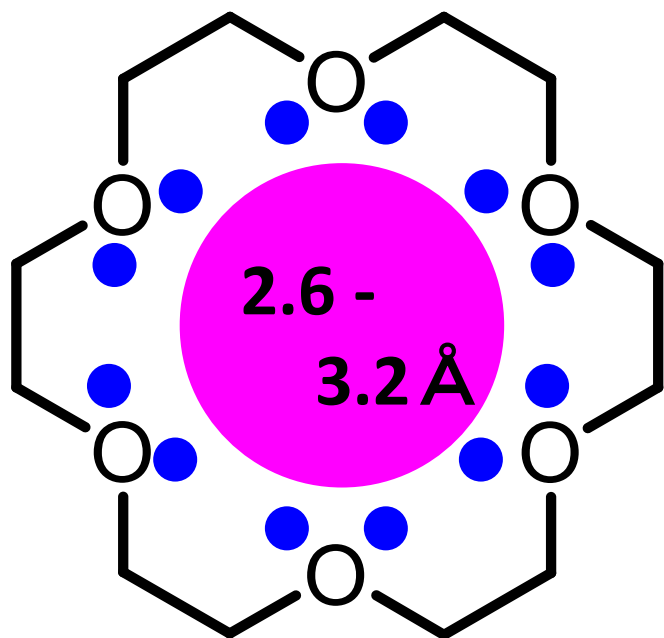
カテコール + H⁺ → カテコール (約10%遊ばせていた) + NaOH / n-BuOH → ジベンゾ-18-クラウン-6

カテコール (約10%遊ばせていた) + NaOH / n-BuOH → 副生成物(保護されていないカテコールから) (0.4%)

カテコール (約10%遊ばせていた) + NaOH / n-BuOH → R-THP (2-テトラヒドロピリル基) (R=H) → V(バナジル)錯体 (重合化反応のため)

図 6.11 クラウンエーテルの発見に結びついた Williamson エーテル合成

彼の上司いわく、「彼は問題点をすばやく直感的に把握し、それらを単純かつ独創的な実験法で解決する能力に長けていた」そうである。クラウンエーテルの発見は Pedersen 一人の業績であり、1967~1971年の間に発表された6編の論文がすべて単著であった。しかも彼は博士号をもつておらず、このことは研究が量だけではなく質であること、大きな発見をするためには両者に関係なく優れた観察力と洞察力が重要であることを如実に表している。さらに、これらの成果が50歳後半から定年(1969年、65歳)にかけて成し遂げられたことも、特筆に値するであろう。

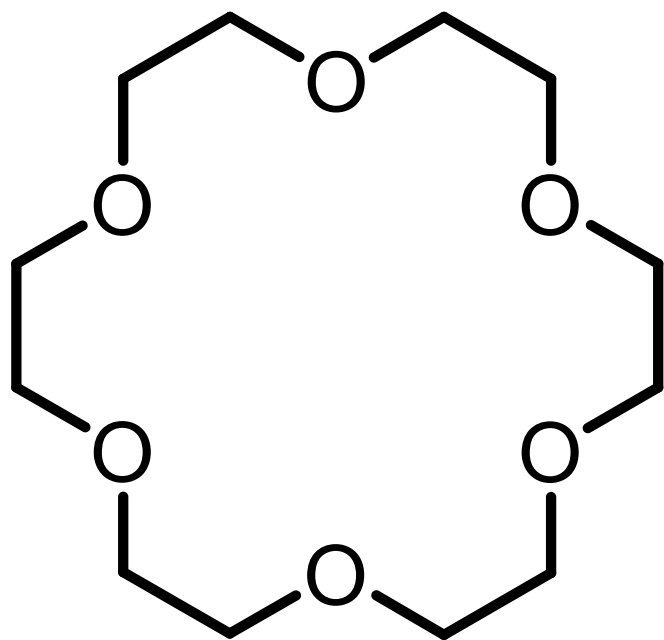


配位結合

錯体

環状配位子

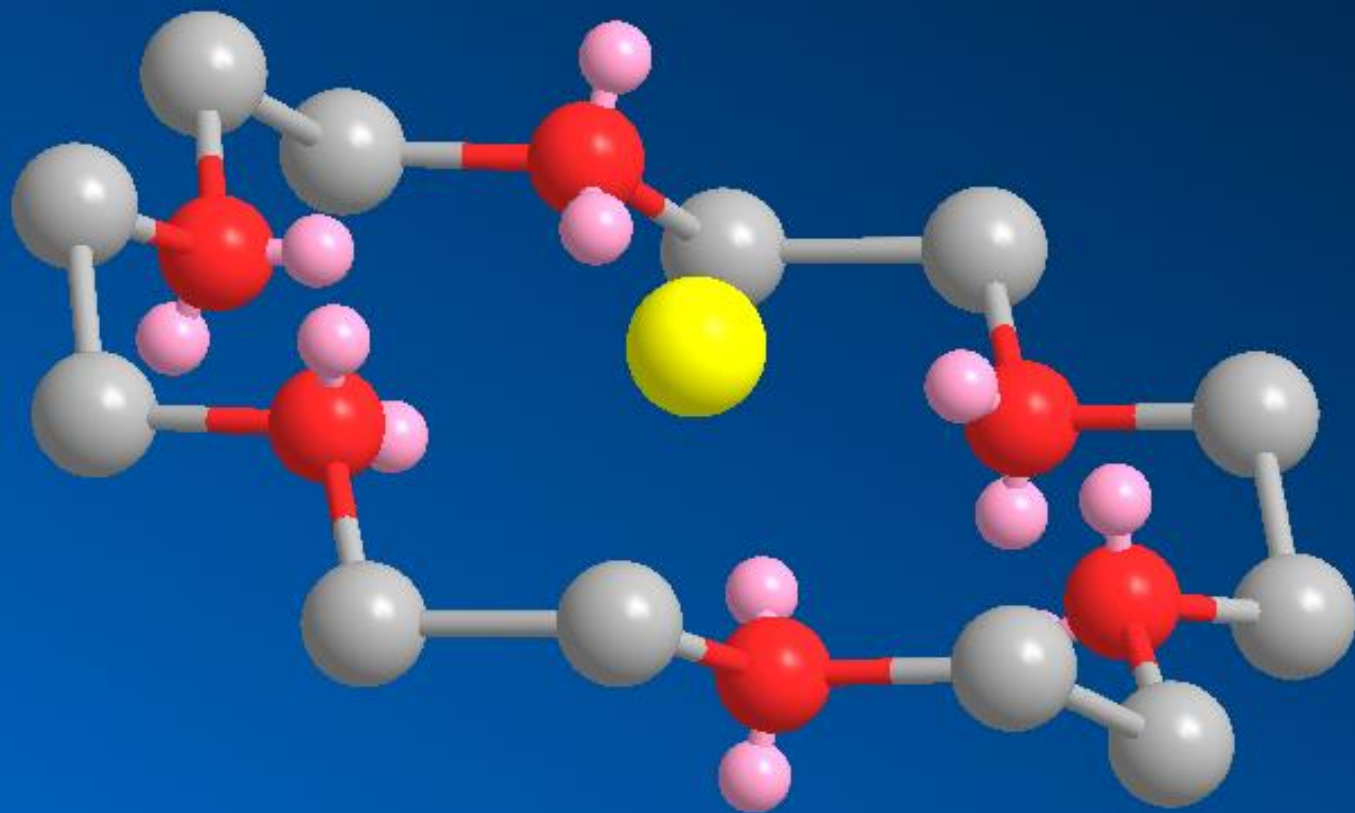
リガンド ligand



2.6 - 3.2 Å



K⁺ (2.66 Å)



Chem3D Pro - [18-CROWN-6_lone_pair.mop*]

File Edit View Structure Calculations Surfaces Online Window Help

Rotate About Z Axis

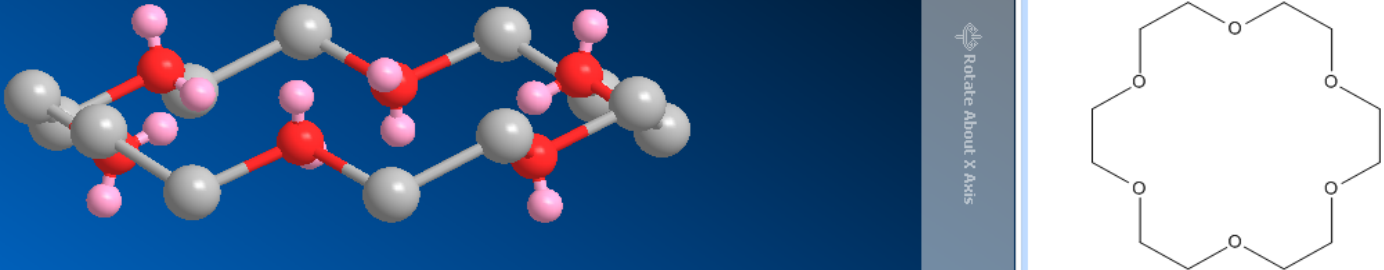
Rotate About Bond

Rotate About X Axis

Rotate About Y Axis

18-crown-6

ChemDraw



Output

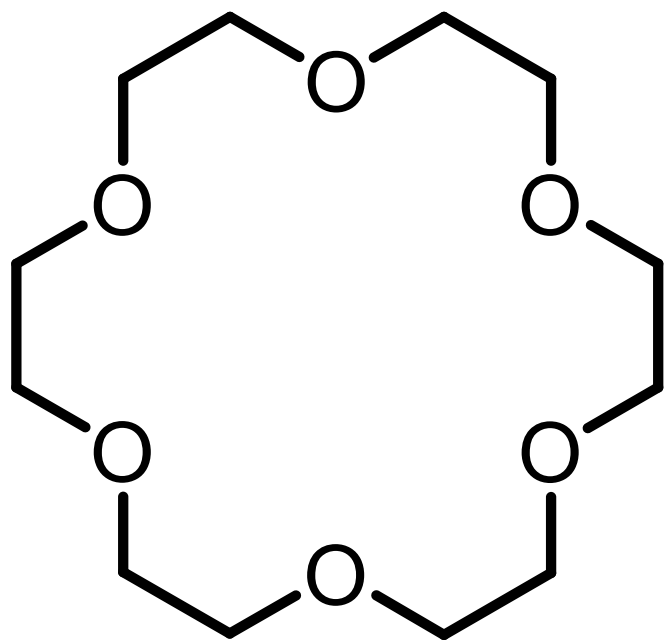
1.4 VDW:	25.5121
Dipole/Dipole:	5.6641
Total:	34.6186

Output Comments

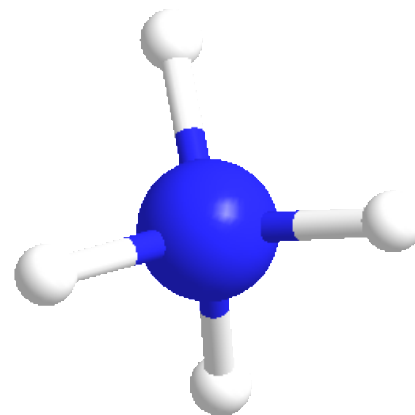
CAP NUM SCRL

5 Inter... 受信トレ... Winmost... Chem3D ... 文書 1 - ... デスクトップ 岩本

11:20



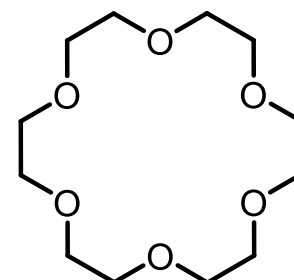
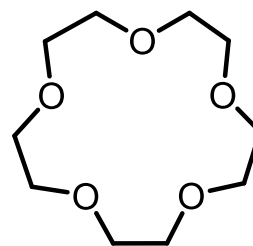
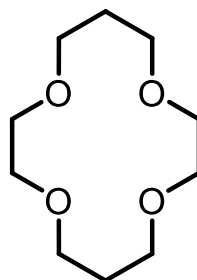
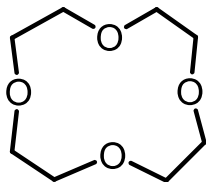
2.6 -3.2 Å



NH₄⁺ (2.86 Å)

クラウンエーテル

Crown ether



Crown type

12-crown-4

14-crown-4

15-crown-5

18-crown-6

Cavity diameter (nm)^{a)}

0.12 - 0.15

0.12 - 0.15

0.15 - 0.22

0.26 - 0.32

Selectivity

Li⁺

Li⁺

Na⁺

K⁺

Ionic Diameter (nm)

Li⁺ 0.136

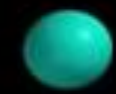
Na⁺ 0.194

K⁺ 0.266

12-crown-4



18-crown-6



Lithium ion



Sodium ion



Potassium ion



0.00 x 10⁻¹⁰ s

The Nobel Prize in Chemistry 1987

Donald J. Cram,
Jean-Marie Lehn,
Charles J. Pedersen



Charles J. Pedersen

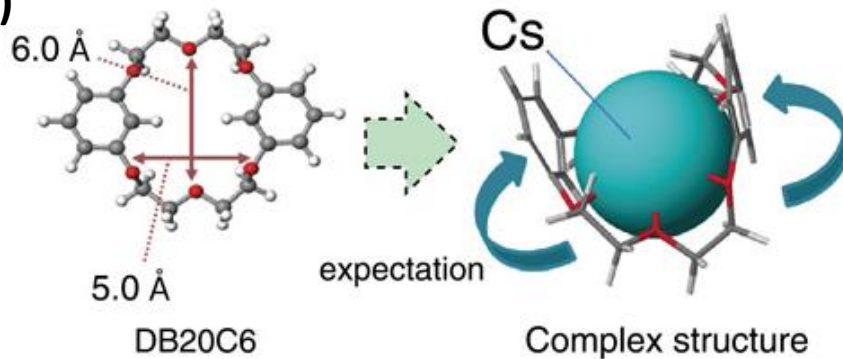
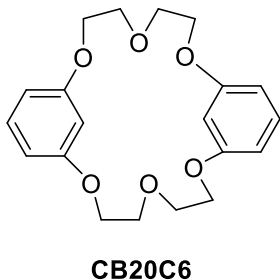
*for their development and use
of molecules with structure-
specific interactions of high
selectivity*

高選択的に構造特異的な相互作用
をする分子（クラウン化合物）の
開発と応用

クラウンエーテルの利用 (1) セシウム捕獲

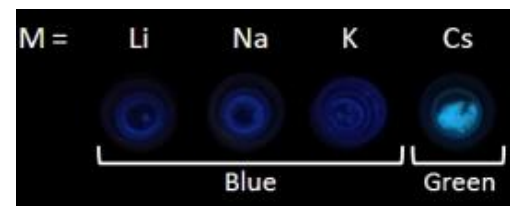
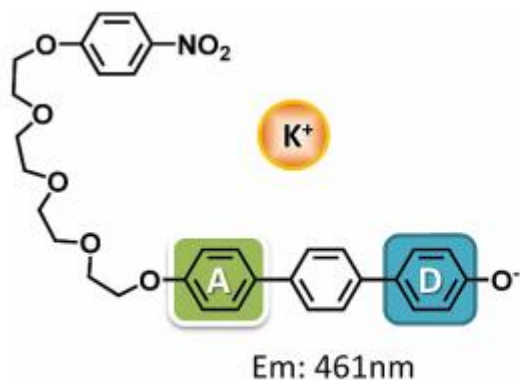
1) DB20C6 (dibenzo-20-crown-6-ether)

the **pi electron of the benzene ring** of DB20C6 and the **d-f hybrid orbital** electron of Cs were combined



Seko, N., Suzuki, S. et al., Countermeasures Against Radioactive Materials Pollution after the Great East Japan Earthquake, NTS Inc, **2012**, p.204-210

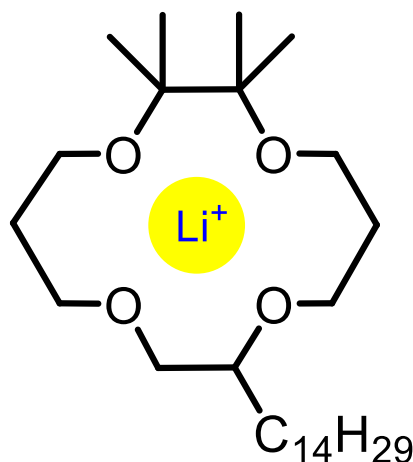
2) DB20C6 (dibenzo-20-crown-6-ether)



Mori, T., Ariga, K. et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2013**, 14, 1-13

クラウンエーテルの利用 (2) リチウムセンサー

・イオン選択電極(ISE)



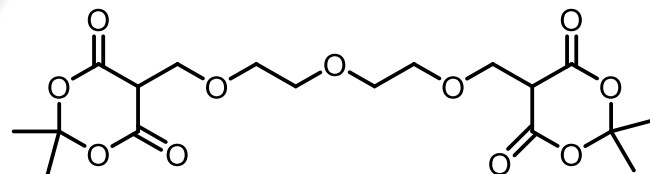
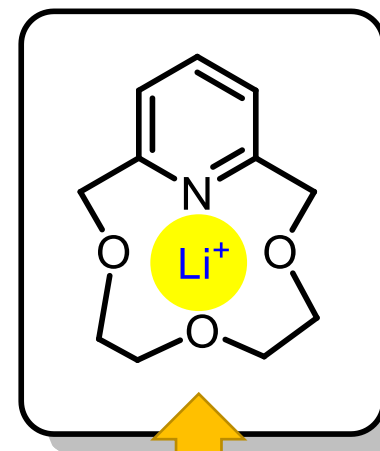
TTD-14-crown-4
as neutral carrier

選択性の問題

・原子吸光, ICP

装置, 試料の準備などの問題

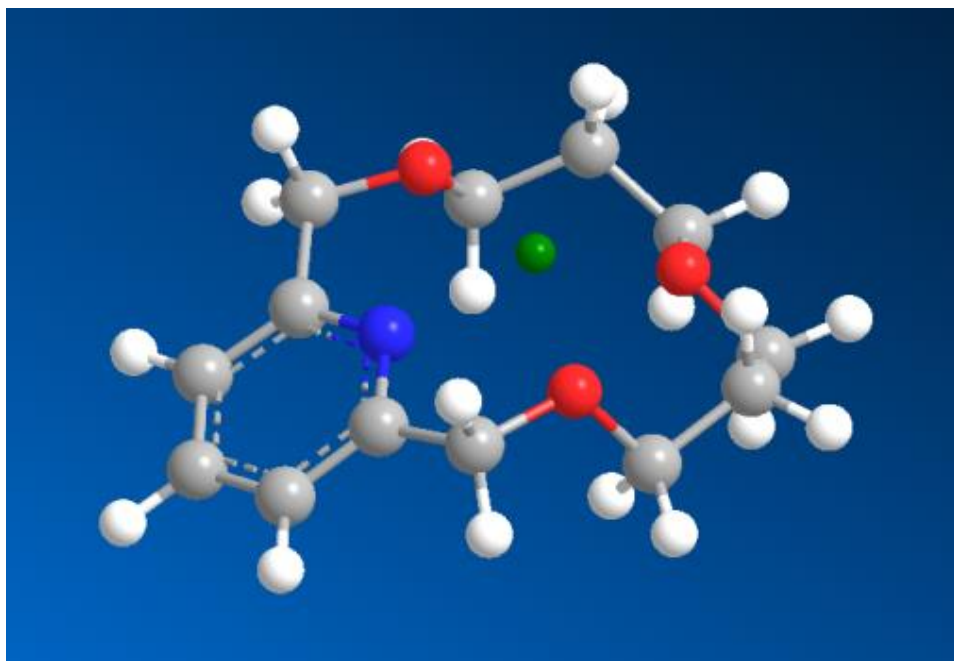
ひずみが大きく, 合成が難しい



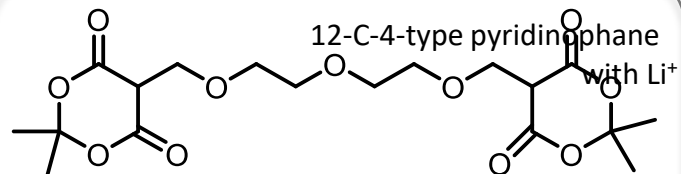
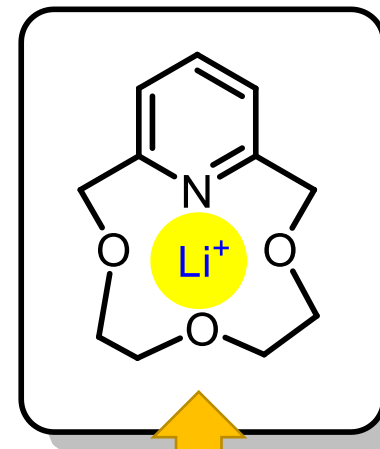
ビスアシルメルドラム酸

リチウムセンサー

Measurement of Lithium Ions



ひずみが大きく、合成が難しい



ビスアシルメルドラム酸

第4回講義 (4) クラウンエーテル

テキスト p.168-170 6.3.3 環状配位子
p.168 COLUMN C.J. Pedersenの功績

keyword

クラウンエーテル, 配位結合
環状配位子, リガンド など