

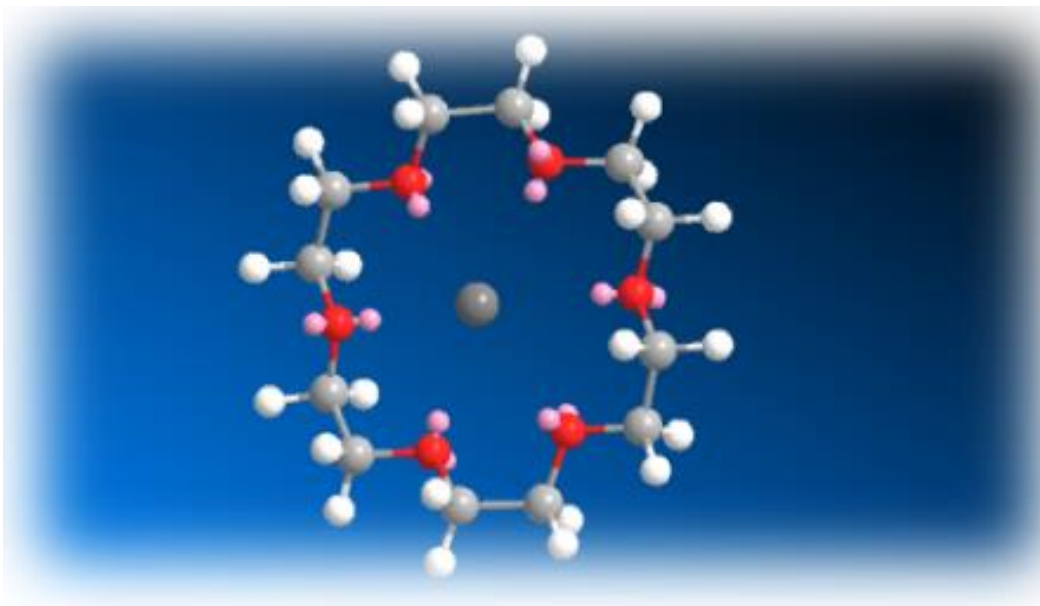
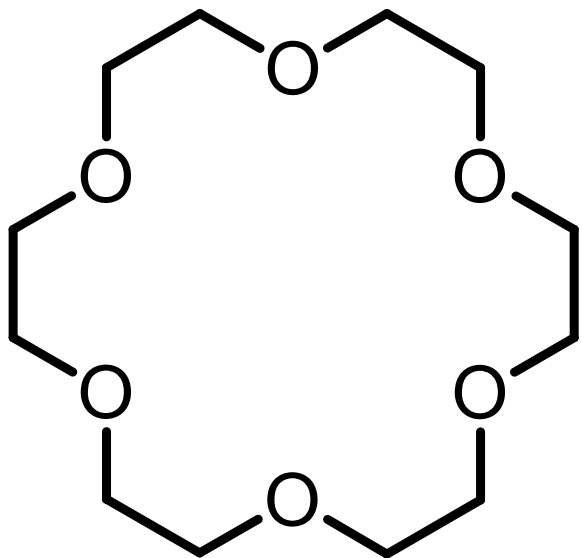
## 4-4

# 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





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

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<sup>+</sup>(直径=約2.0 Å)やRb<sup>+</sup>(直径=約3.0 Å)(MeOH中でlog K<sub>M</sub> = 4.4および4.6)よりも, K<sup>+</sup>(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<sup>+</sup>(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ベンタグライムとK<sup>+</sup>の錯体の安定度定数は, MeOH中log K<sub>M</sub> = 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<sub>M</sub>)は溶媒によっても変化する. たとえば, MeOH中のK<sub>5</sub>は水溶液中のそれに比べて10<sup>8</sup>~10<sup>4</sup>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<sup>+</sup>のlog K<sub>M</sub>はH<sub>2</sub>O中で5.4であり, Li<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O中でlog K<sub>M</sub> = 2.5)やK<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O中でlog K<sub>M</sub> = 4.0)より安定な1対1錯体を与える.



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

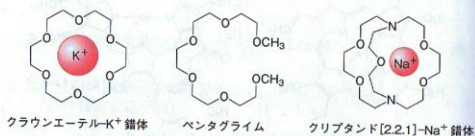


図6.10 クラウンエーテル誘導体の例

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年に渡米し, 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, のちにジベンゾ-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(U. Am. Chem. Soc., 89, 2495 (1967)).

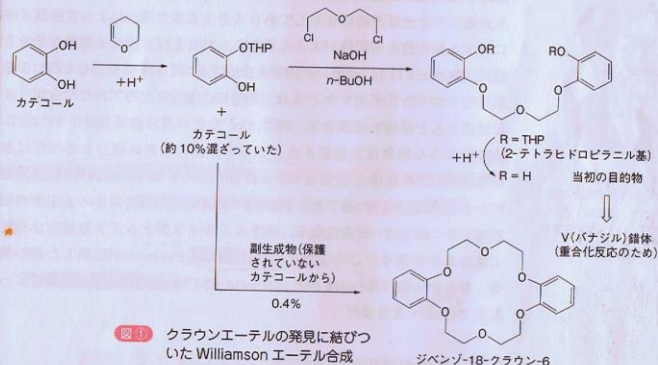
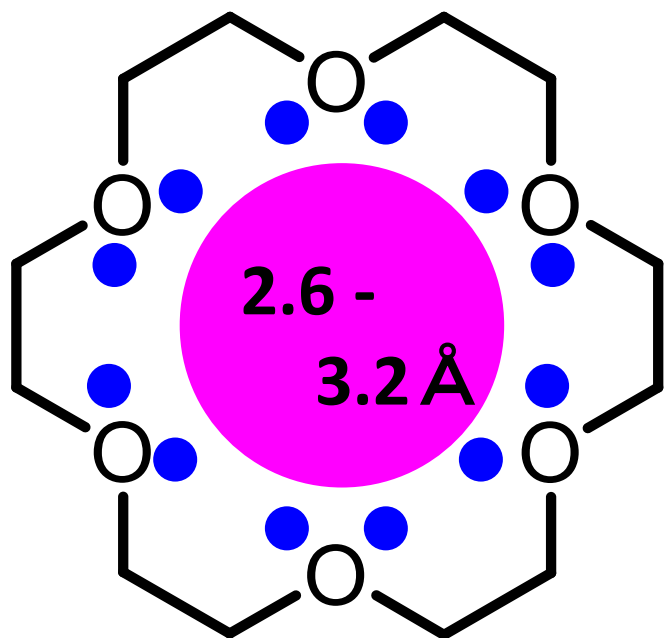


図4 クラウンエーテルの発見に結びついたWilliamson エーテル合成

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.

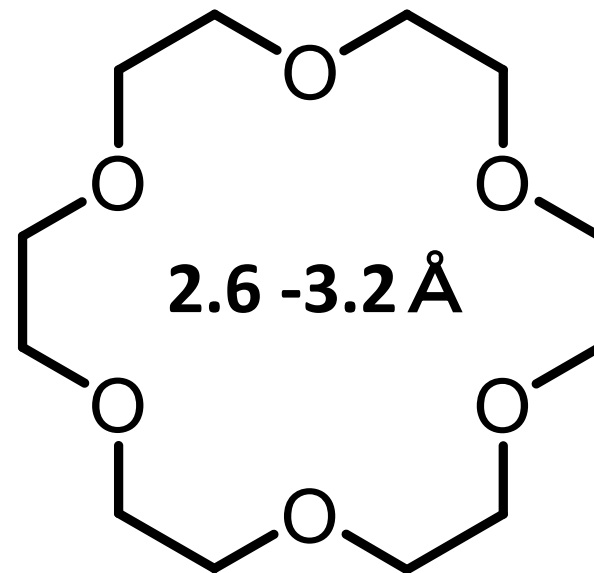
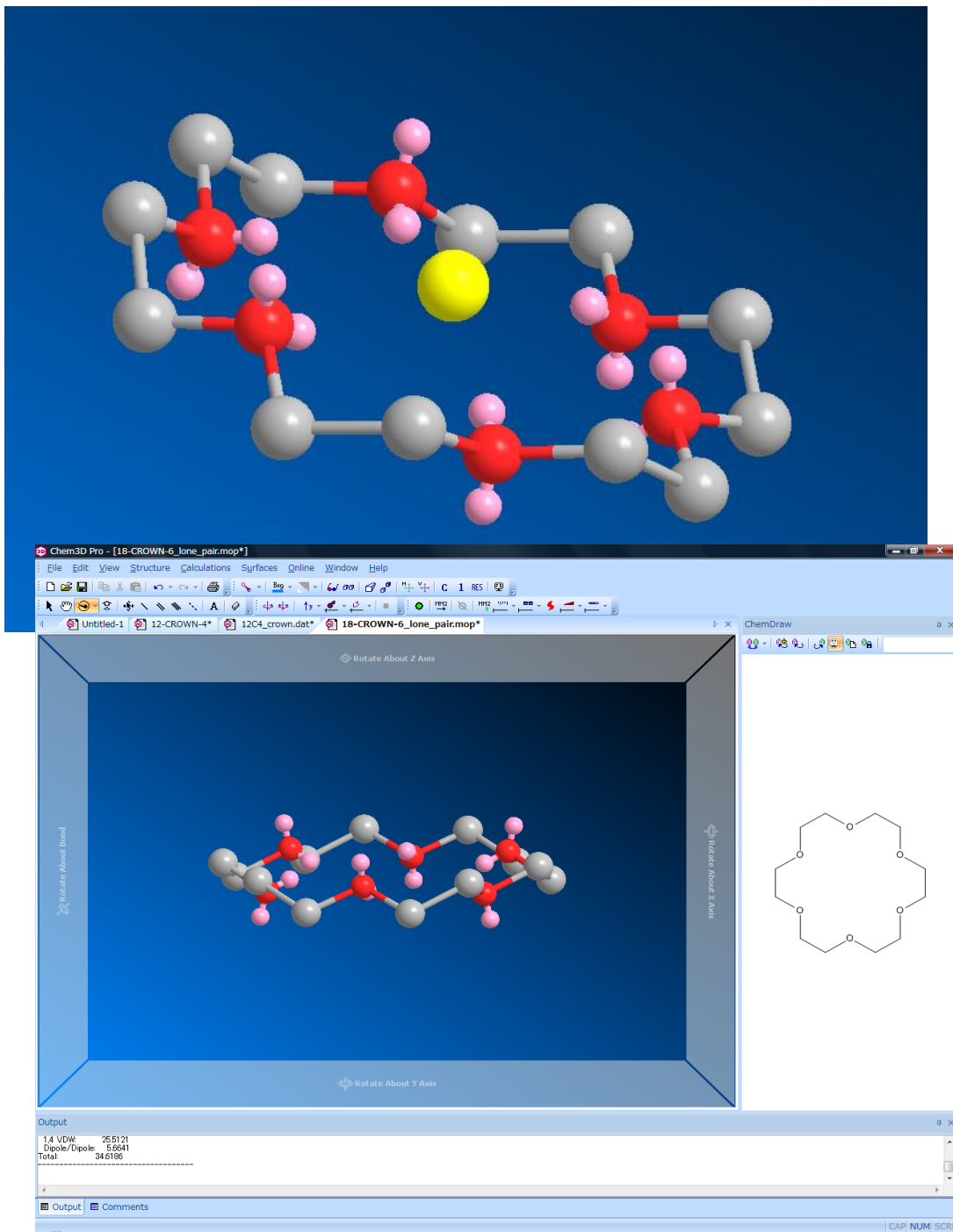


配位結合

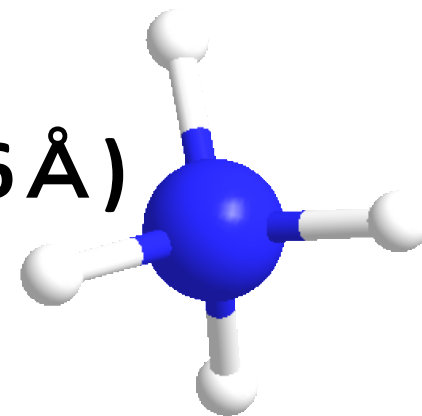
錯体

環状配位子

リガンド ligand



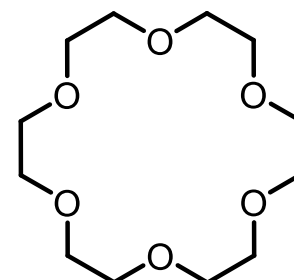
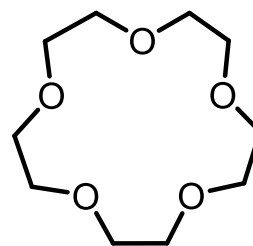
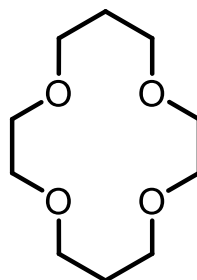
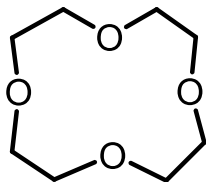
$K^+$  (2.66 Å)



$NH_4^+$  (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)<sup>a)</sup>

0.12 - 0.15

0.12 - 0.15

0.15 - 0.22

0.26 - 0.32

Selectivity

Li<sup>+</sup>

Li<sup>+</sup>

Na<sup>+</sup>

K<sup>+</sup>

Ionic Diameter (nm)

Li<sup>+</sup> 0.136

Na<sup>+</sup> 0.194

K<sup>+</sup> 0.266

## The Nobel Prize in Chemistry 1987

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



**Charles J. Pedersen**

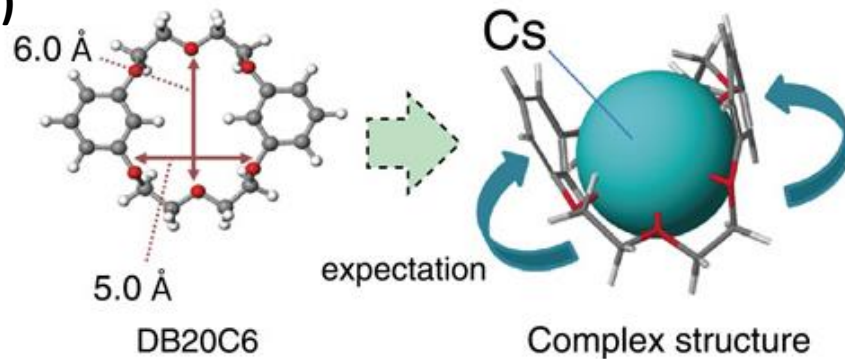
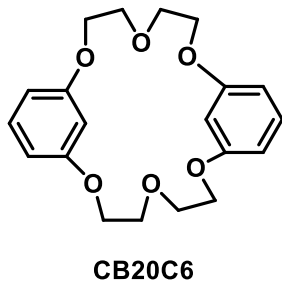
*for their development and use  
of molecules with structure-  
specific interactions of high  
selectivity*

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

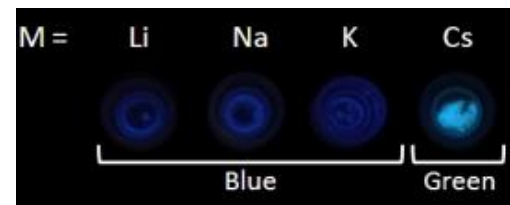
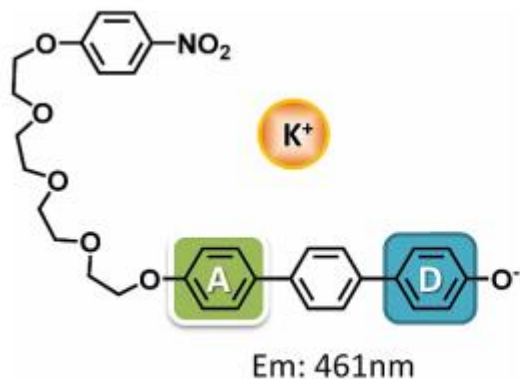
## 1) DB20C6 (dibenzo-20-crown-6-ether)

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

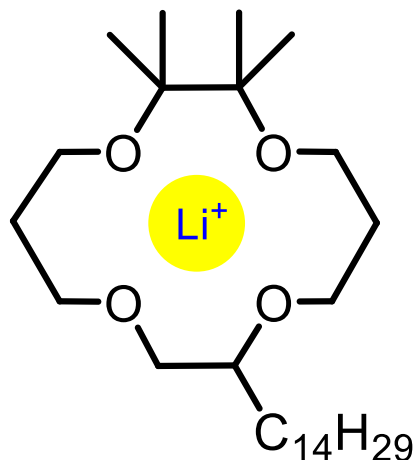
## 2) C2806



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

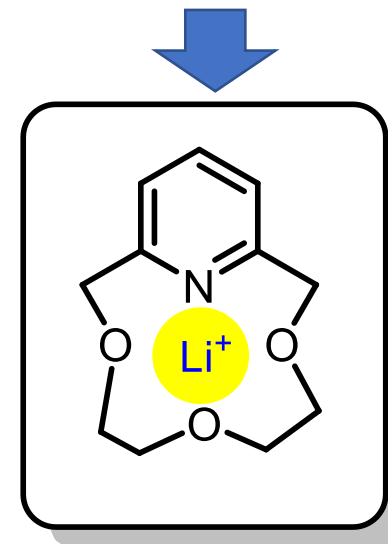
## ・イオン選択電極(ISE)



TTD-14-crown-4  
as neutral carrier

選択性の問題

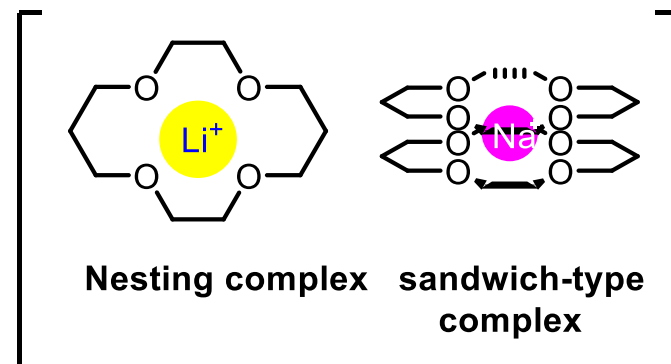
ひずみが大きく、  
合成が難しい



## ・原子吸光, ICP



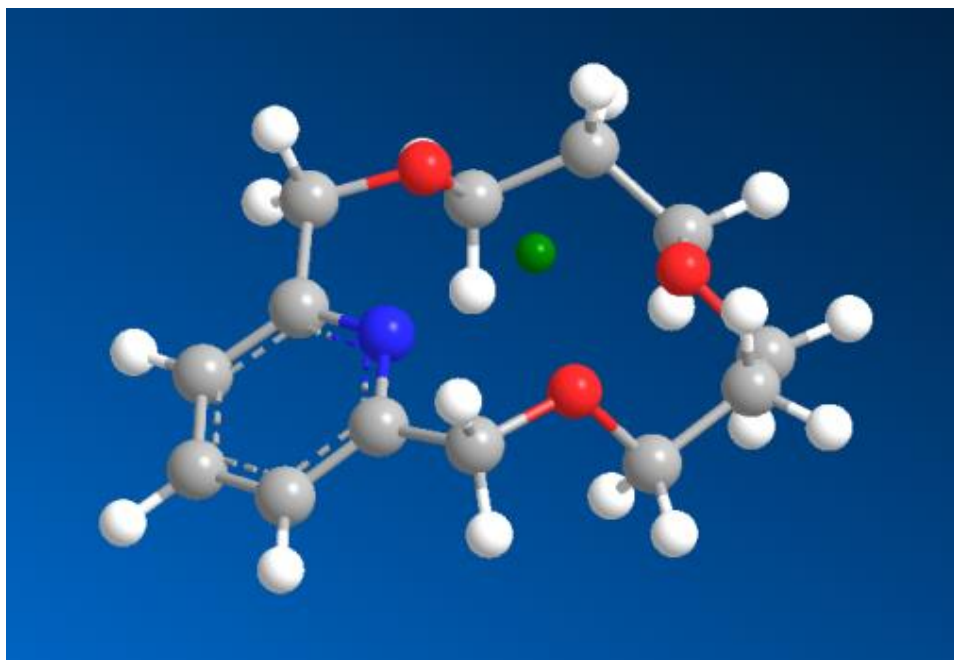
装置, 試料の準備などの問題



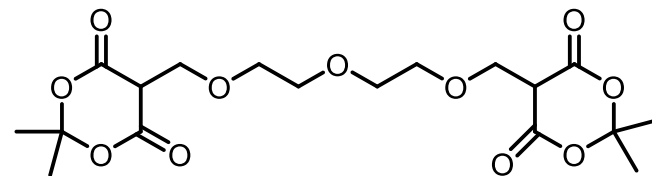
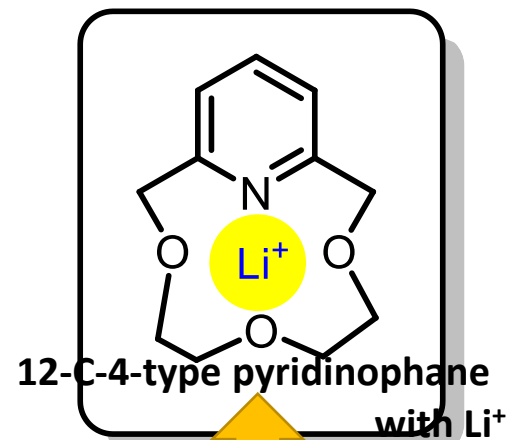


# リチウムセンサー

## Measurement of Lithium Ions

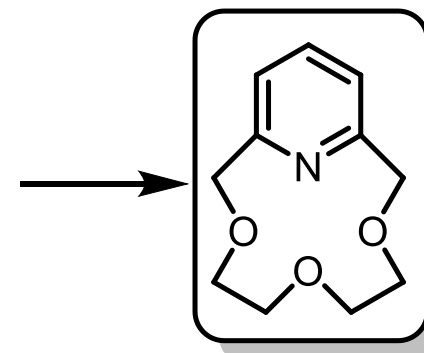
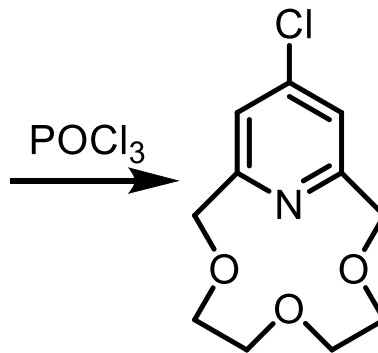
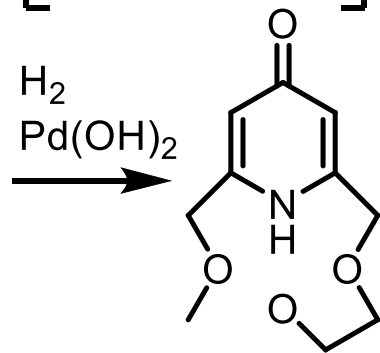
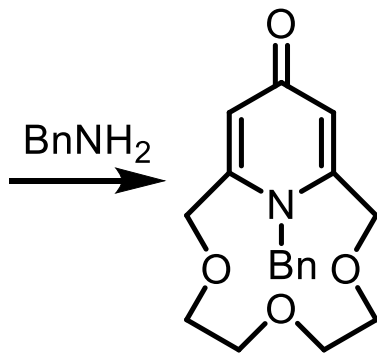
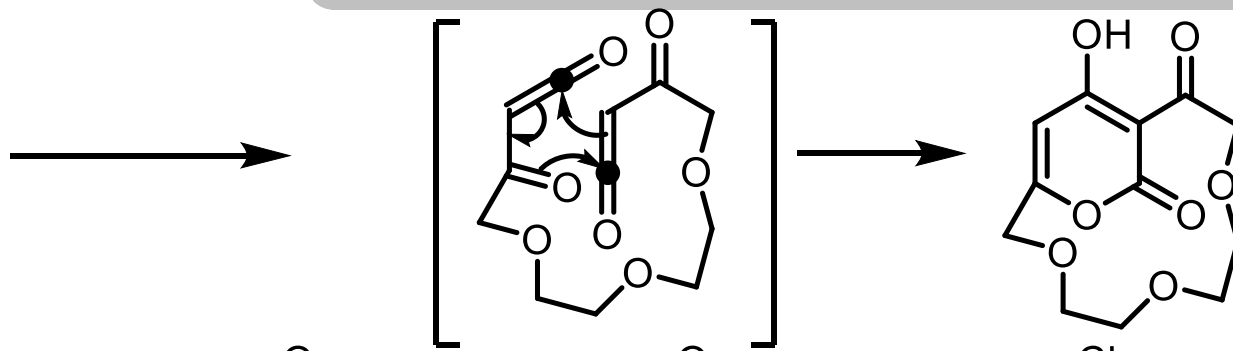
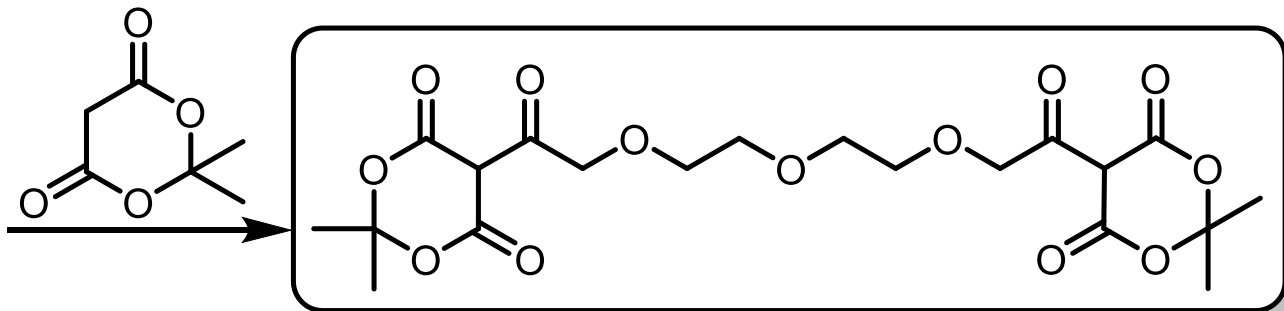
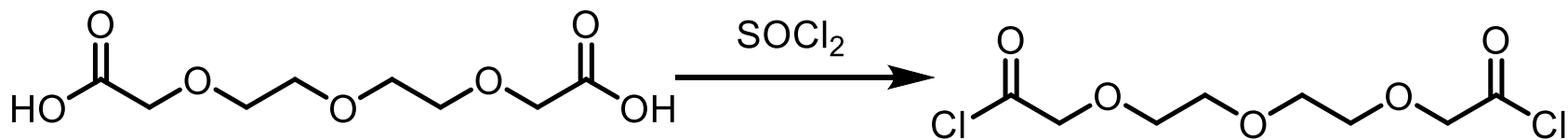


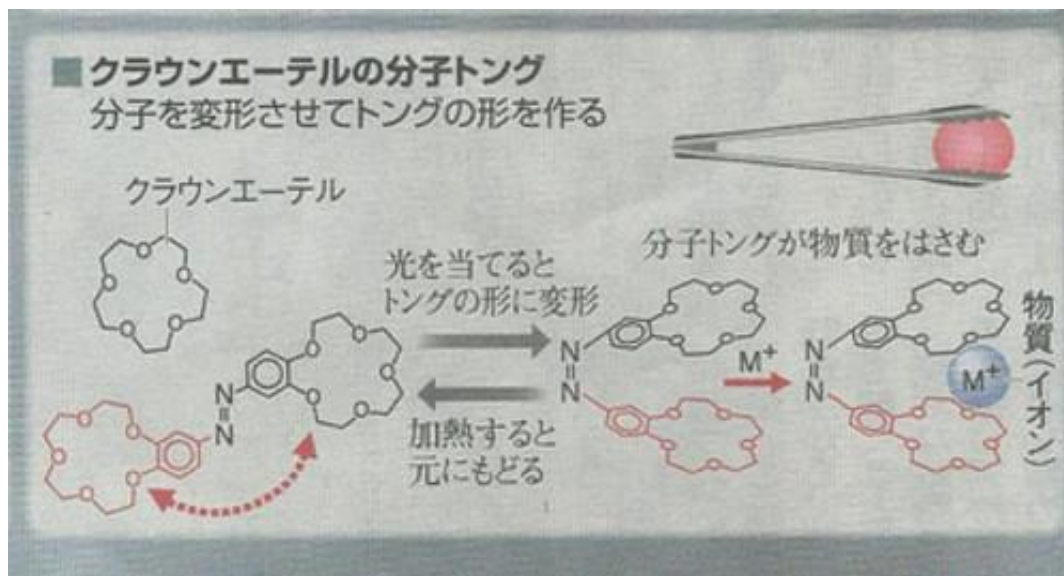
ひずみが大きく、  
合成が難しい



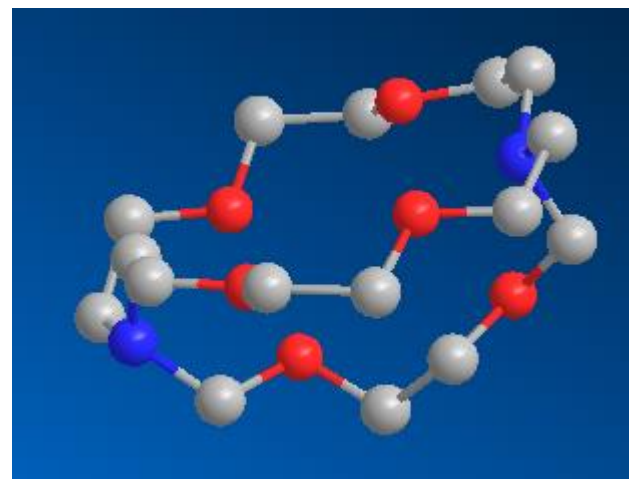
ビスアシルメルドラム酸

# 12-C-4 Type Pyridinophaneの合成





[2,2,2]-cryptand



# 第4回講義 (1) アルカリ金属の酸化物 まとめ

テキスト p.110

5.1.2 (c) アルカリ金属の酸化物

keyword

過酸化物, 超酸化物  
イオンサイズ など

- 1) 若干の例外を除いて，アルカリ金属の塩は水に溶けやすい
- 2) Liを除いてアルカリ金属の炭酸塩は熱に安定である
- 3) Liは $N_2$ と反応
- 4) 水素との反応で，Liが最も反応性に富む周期を下にいくほど低くなる

keyword

Liの特殊性,  $Li_2CO_3$   
溶解 など

# 第4回講義 (3) アルカリ金属の 有機化学への応用 まとめ

液体アンモニアにナトリウムを溶解



溶媒和された自由電子



強い還元剤

keyword

Birch還元, 溶媒和  
自己イオン化 など

## 第4回講義 (4) クラウンエーテル まとめ

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