

カルボニルアームをもつ 1,10-フェナントロリンの金属イオンとの相互作用

Interactions of carbonyl armed 1,10-phenanthrolines with metal ions

ライフサイエンス専攻 0140419 小林 真紀恵 Makie KOBAYASHI

【1】 目的

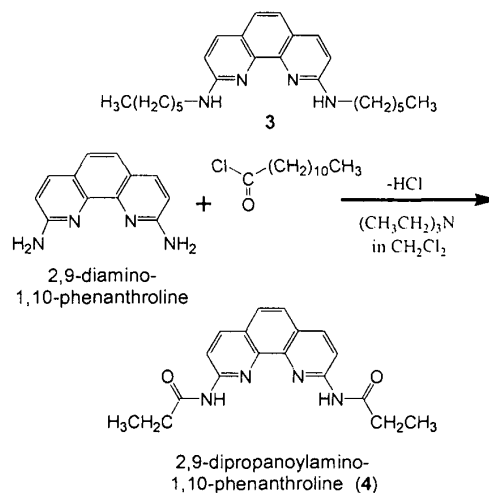
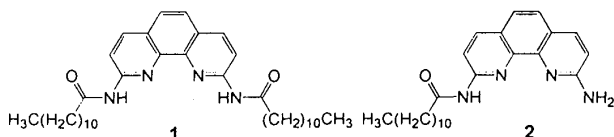
リチウムは様々な分野で注目されており、近年では携帯電話やノートパソコンといったモバイル機器の電池に利用され、その需要はさらに高まっている。特にリチウムイオン電池を用いた自動車のエネルギー源は排気ガスによる汚染や CO₂ による地球温暖化を軽減させ、環境にも優しい。このように需要が高まっているリチウムを精製・分離する技術は近年ますます発達してきている。

一方、1,10-フェナントロリンとその誘導体は、古くから遷移金属イオンに対する呈色試薬として利用され、2,9-位の置換基の有無により金属イオンに対する選択性も変化することから、分析試薬として注目されてきた。特にアルキル置換体を含むフェナントロリン誘導体は、リチウムイオンを選択的に取り込むことが報告されている。¹⁾

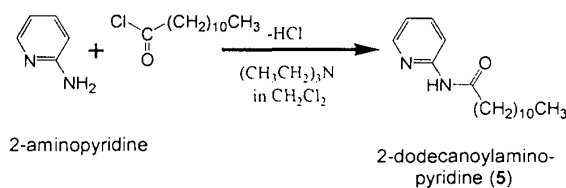
本研究室では、1,10-フェナントロリンの金属イオンとの相互作用に着目して、この誘導体である 2,9-ジドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリン (1) を合成した。すでに 1 とリチウムイオンとの相互作用を確認しており、液膜輸送実験では他のアルカリ金属イオンに対する選択性も見出している。また、1 のモノ N-置換体である 2-アミノ-9-ドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリン (2) や、カルボニル基を持たない 2,9-ジヘキシルアミノ-1,10-フェナントロリン (3) もリチウムイオンと相互作用することを確認している。²⁾ 本研究では、これらのフェナントロリン誘導体をキャリアとして用いた液膜輸送実験を行い、リチウムイオンキャリアとしての機能を比較する。さらに、1 との側鎖アルキルの長さを比較するために 4 を、2 との比較としてフェナントロリン骨格と類似した構造をもつピリジン誘導体の 5 を新たに合成し、それぞれのリチウムイオンキャリアとしての機能を考察した。

【2】 液膜輸送に用いたキャリア

液膜輸送に用いたキャリアは 1~5 の 5 種類で、キャリア 4 と 5 は以下に示す手順で新たに合成した。



Scheme 1



Scheme 2

【3】 錯体の構造

キャリアに対する過塩素酸リチウムの割合を変えていった時の UV スペクトル変化より、キャリアのリチウム錯体の構造がわかった。キャリア 3 は UV スペクトル変化が小さかったので、同様の実験を ¹H-NMR でも行い、H_{5,6} の変化よりリチウム錯体の構造を調べた。(Fig.1)

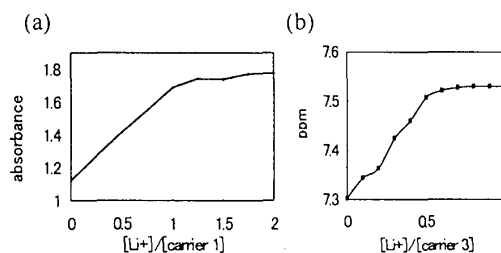


Fig.1.(a) UV spectra changes at 254.4 nm of carrier 1 and its complex in CH₃CN. (b) ¹H-NMR spectra changes of carrier 3 (H_{5,6}) and its complex in CH₃CN. The concentration of carriers in CH₃CN in these experiments were (a) 3.01 × 10⁻³M (b) 3.01 × 10⁻⁴M.

カルボニルアームを持つフェナントロリン誘導体 (1,2,4) はどれも 1 : 1 錯体を形成する (Fig.1,2(a))のに対し、カルボニル基を持たない 3

は 2 : 1 錯体を形成する(Fig.1,2(b))ことがわかった。ピリジン誘導体は UV, $^1\text{H-NMR}$ スペクトルとも変化が小さく、錯体の組成に関するデータは得られなかった。

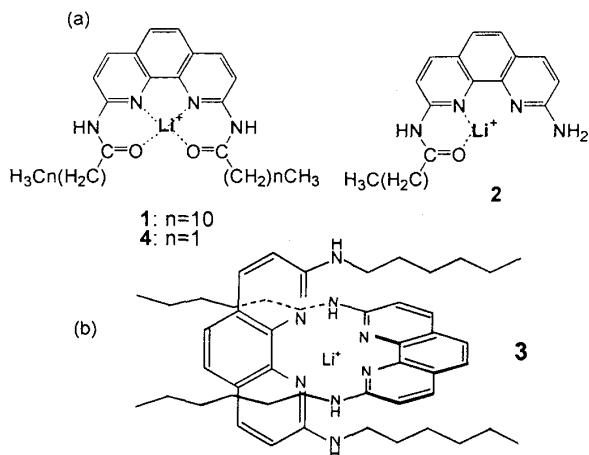


Fig.2 Li^+ complex of carrier 1-4.

【4】液膜輸送実験

液膜輸送実験には Fig.3 のような二重の円筒形ガラスセルを組み合わせた装置を用い、有機相はマグネチックスターラーで攪拌した (150rpm)。

原相の金属塩はキャリアを含んだ有機相との界面でキャリアと結合し、有機相を通して受相との界面まで運ばれて受相に放出される。受相に運ばれた金属イオンはイオンクロマトグラフィーを用いて一定時間ごとに定量した。

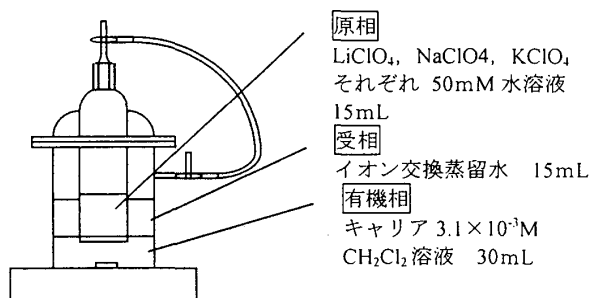


Fig.3. 液膜輸送装置

それぞれのキャリアのリチウムイオン輸送速度は Fig.4 のようになり、輸送速度とリチウムイオン選択性は Table 1 に示した。

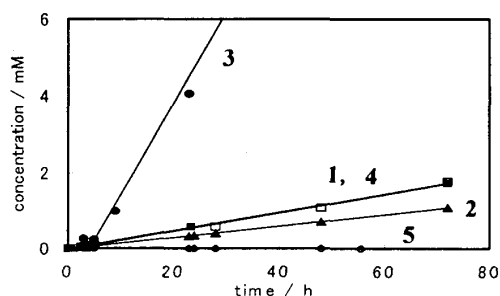


Fig.4. A plot of Li^+ concentration in receiving phase vs. time.

Table 1. The transport rate and selectivity of metal perchlorate by carriers through a dichloromethane.

carrier	metal ion	transport rate (mM/h)	selectivity ($v_{\text{Li}^+} / v_{\text{M}^+}$)
1	Li^+	2.43×10^{-2}	—
	Na^+	1.26×10^{-4}	192
	K^+	2.20×10^{-5}	1104
2	Li^+	1.53×10^{-2}	—
	Na^+	1.70×10^{-3}	9.00
	K^+	8.93×10^{-5}	171
3	Li^+	2.33×10^{-1}	—
	Na^+	9.10×10^{-3}	25.6
	K^+	5.53×10^{-4}	421
4	Li^+	2.41×10^{-2}	—
	Na^+	9.30×10^{-4}	25.9
	K^+	1.37×10^{-4}	176
5	Li^+	5.70×10^{-5}	—
	Na^+	4.72×10^{-4}	0.121
	K^+	1.69×10^{-4}	0.337

Fig. 4 より、キャリア 3 が最も大きい輸送速度を示すことがわかる。これは他のカルボニルアームを持つフェナントロリン誘導体が Fig.2(a) のように 1 : 1 錯体を形成しているのに対し、カルボニル基を持たない 3 は Fig.2(b) のようにカルボニルアームを持つフェナントロリン誘導体とは異なった錯形成をするためと考えられる。しかし、3 は 1 に比べるとナトリウムイオンもわずかに輸送してしまい、 Li^+/Na^+ はそれほど高い値にはならなかった。リチウムイオン選択性はカルボニル基を持ち、側鎖の長い 1 が最も高い値を示している。

アルキル基の長さに関しては、輸送速度にはほとんど差が出なかったが、リチウムイオン選択性はアルキル基の長い方が高い値を示した。(1, 4)

また、カルボニルアームを一つしか持たない 2 も N 原子 2 つと O 原子 2 つでリチウムイオンを取り込む 1 に比べると相互作用が弱くなるため、リチウムイオン輸送速度は 1 のおよそ 1/2 でリチウムイオン選択性も低くなった。

ピリジン誘導体 5 は 3 と同様の構造を持っているが、リチウムイオンの輸送速度は大変低い値で、リチウムイオンをほとんど輸送しなかった。これより、リチウムイオンを取り込むためにはフェナントロリン部分のもう一方の N 原子も関与していることがわかる。

【参考文献】

- (a) Sugihara, H.; Hiratani, K. *Cood. Chem. Rev.* **1996**, *285*
(b) Sugihara, H.; Collon, J. P.; Hiratani, K. *Chem. Lett.* **1994**, *397*
- 伊福 美佐 お茶の水女子大学平成 12 年度修士論文

【発表状況】

- 生活工学研究 vol. 3, No.2, 2001
生活工学研究 vol. 4, No.1, 2002
生活工学研究 vol. 4, No.2, 2002
日本化学会第 79 春季年会 神戸, 2001. 3
日本化学会第 81 春季年会 東京, 2002. 3

(指導教官 小川昭二郎教授)