

含窒素芳香族大環状化合物によるリチウムの高選択性分離

Selective Separation of Lithium by an Aromatic Macrocyclic Compound containing Nitrogen Atoms.

ライフサイエンス専攻 9940452 吉田 奈央

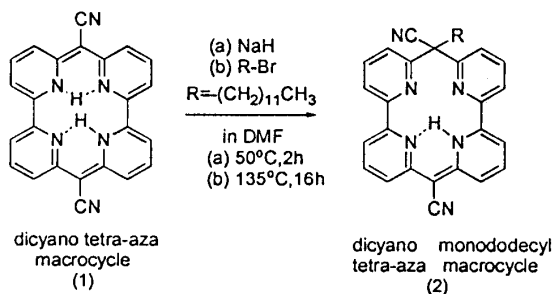
[1] 目的

リチウムは、電池や半導体の材料となる他、原子力(核融合燃料の資源)、合金技術(マグネシウムやアンモニウムと共に合金成分)、医学(そううつ病の特効薬)など様々な分野において重要な金属である。特にリチウムイオン電池は、近年、電話やノート型パソコンなど携帯機器の電源として主流であり、その需要は高まるばかりである。

現在リチウムは spodumene($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)のような天然鉱石から得られているが、この方法は環境破壊を引き起こし、又、精製には高温が必要なためエネルギー的にも問題がある。このため、地球にやさしいリチウムの採取方法の考案が求められ、数多くの研究が行われてきた。そのうちの1つが膜技術の利用であり、海水からのリチウムの分離である。すでに Ogawa らは、リチウムイオンと選択的に結びつく化合物の合成に成功し、これらの新しい化合物を用いて、海水から LiCl を効率よく分離する新しい液膜システムを構築した。この方法では常温・常圧の下、媒体として水が利用されることから、利点として low-energy, low-cost, environmentally friendly が挙げられる。

この液膜システムでは、2つの液相の境界におけるリチウムイオンと、キャリアであるジシアノテトラアザマクロサイクル(1)のアルキル化誘導体(2)との電気的、構造的な結びつきが重要となってくる。本研究は、輸送効率を改良すべく、リチウムを取り込みやすいキャリア環境を明らかにすることを目的とし、特に、正電荷のリチウムイオンに伴うアニオンや溶媒が、キャリアのコンフォメーションに及ぼす影響を解明することとした。亜鉛錯体のソルバトクロミズムが既に報告されており、亜鉛との相互作用からもキャリアの構造を考察した。

[2] キャリヤの合成



Scheme 1

(1)を原料に、Scheme 1 に示す方法でキャリア(2)を合成した。アルキル化には1-ブロモドデカンを用いた。

[3] リチウムイオンとの錯体形成

正電荷のリチウムイオンに伴うアニオンがキャリアの構造に及ぼす影響を調べるため、異なるイオン半径を持つアニオンのリチウム塩 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiOH 、 LiClO_4 を用い、錯体形成の様子を調べた(UV 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトル)。 CH_2Cl_2 中、錯形成に要する時間(反応速度)に違いはあったが、すべての塩で、リチウムイオンが取り込まれるにつれ(2)のピリジリデンに由来する長波長側の吸収が消え、橙色の溶液がほぼ無色になった(Figure 1)。これは環内の水素原子が環外へ移り(2)の共役構造が崩れ(4)が形成したためと考えられる(Scheme 2-B)。

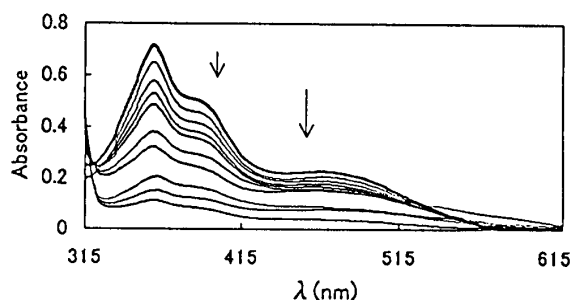
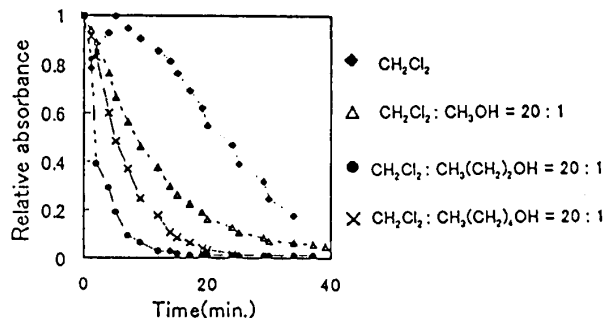


Figure 1 UV-Vis spectral changes, LiClO_4 added to (2) in CH_2Cl_2 この反応速度は CH_2Cl_2 中へのアルコールの添加により上昇することが分かった(Figure 2)。



Plots of relative absorbance at 359nm, LiClO_4 added to (2) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{R-OH}$ Figure 2

アルコールは、リチウム塩の溶媒への溶解性を高め、粒子を小さくし、キャリアにリチウムが取り込まれやすい環境を作りだしていると考えられる。

・液膜へのアルコールの添加

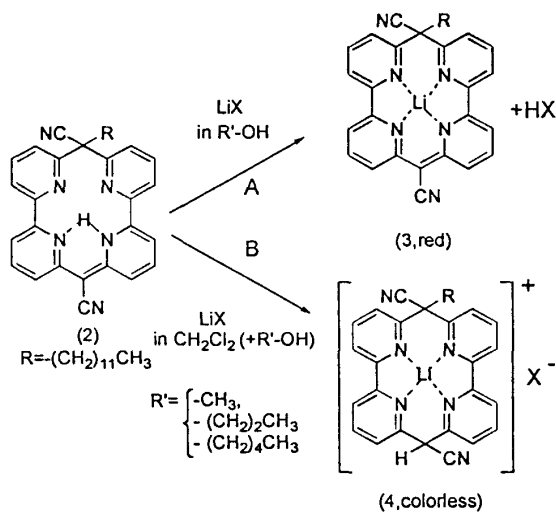
この結果より液膜にアルコールを加えると輸送効率上がる事が期待され、有機相の CH_2Cl_2 に1-ペンタノールを加えて液膜輸送をした。ペンタノールを加えない液膜ではナトリウム、カリウムに対する選択性がそれぞれ 1.4、1.3 であったのに対し、ペンタノールを加えることで特にカリウムに対し、44 倍になった。

Table1 S相:LiCl, NaCl, KCl 各0.01M, O相:CH₂Cl₂:CH₃(CH₂)₄OH=19:1, キャリヤ 1.23 × 10⁻³M, R相:H₂O, 65h.

塩化物金属 M ⁺ Cl ⁻	輸送速度 v(mol/h)	選択性(v _{Li} /v _m)
Li ⁺	2.07 × 10 ⁻⁸	—
Na ⁺	4.63 × 10 ⁻⁹	5.21
K ⁺	4.63 × 10 ⁻¹⁰	44.3

・リチウム錯体の溶媒効果

アルコールの滴下で輸送効率が上がることから、100%アルコール中にキャリヤを溶かし、リチウム塩との錯形成を調べたところ、リチウムを取り込むにつれて赤くなる様子がみられた。これは Scheme2-B による無色の(4)ではなく、共役構造が残った(3)の構造(Scheme2-A)になったものとする。リチウム錯体では初めて有色のものが確認できた。



[4] 亜鉛イオンとの錯体形成

既に、亜鉛錯体では CH₃OH 中で赤色、CH₃CN 中で黄色のソルバトクロミズムを示すことが報告されたが、今回、加える ZnCl₂ の量及び塩添加により、溶液の色を制御できることが分かった。

CH₃OH 中では ZnCl₂ を加えると最初は赤色であるが、加える量を増やすと短波長にシフトして黄色に、さらに NH₄Cl を加えると再び長波長シフトして赤色へ変わる傾向を示した(Figure3)。この状態は ZnCl₂ で再び黄色に戻ることも分かった。また、CH₃CN 中でも CH₃OH 中と同様に ZnCl₂ を加えると最初は赤色であるが、加える量を増やすと黄色になり、H₂O を加えると赤くなった(Figure4)。これは、正電荷の錯体に伴うアニオンの大きさに依存してキャリヤのコンフォメーションが変わると考えた(Scheme3)。すなわちアニオンが小さい時、キャリヤは平面性を増してピリジリデンの共役構造により長波長側に吸収を持ち(赤)、アニオンが大きい時キャリヤは歪み、共役構造が崩れ短波長側の吸収を持つ(黄)のである。

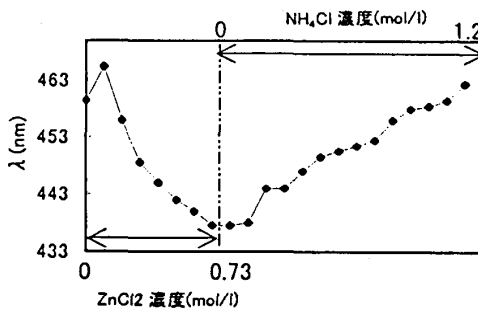


Figure3 (2) in CH₃OH

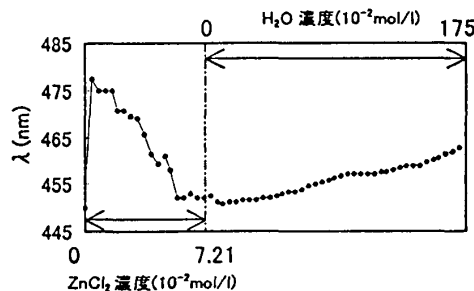
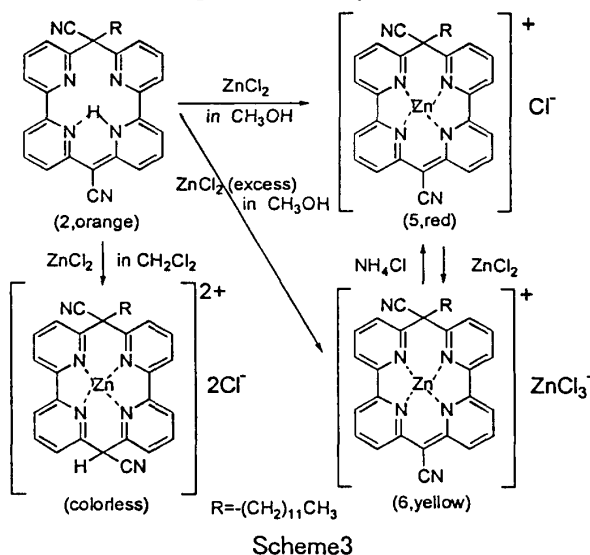


Figure4 (2) in CH₃CN



[5] まとめ

今回新たにキャリヤ(2)は、溶媒効果によりリチウムイオンと赤色の錯体を形成すること、アニオン効果により亜鉛錯体溶液の色が制御できること、液膜へのアルコール添加で輸送効率が上がることが分かった。

(指導教官 小川 昭二郎)

[参考文献]

- 1) S. Ogawa, T. Uchida, T. Uchiya, T. Hirano, M. Saburi, and Y. Uchida, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1649 (1990).
- 2) R. Ibrahim, S. Tsuchiya, and S. Ogawa, J. Am. Chem. Soc., 122, 12174 (2000)
- 3) 中谷陽子, 1999 年度お茶の水女子大学修士論文 機能性大環状の合成と輸送用キャリヤへの利用

[発表状況]

- ・生活工学研究 vol. 1, No. 2, 1999
- ・生活工学研究 vol. 2, No. 1, 2000
- ・生活工学研究 vol. 2, No. 2, 2000
- ・生活工学研究 vol. 3, No. 1, 2001
- ・日本化学会 79 春季年会