

機能性大環状化合物の合成と輸送用キャリアへの利用

Synthesis of Tetra-aza Macrocylic Compound and its Application to Carrier for Selective Lithium Ion Transport

中谷 陽子・小川 昭二郎

Yoko NAKATANI and Shojiro OGAWA

お茶の水女子大学 人間文化研究科ライフサイエンス専攻 小川研究室所属

【目的】

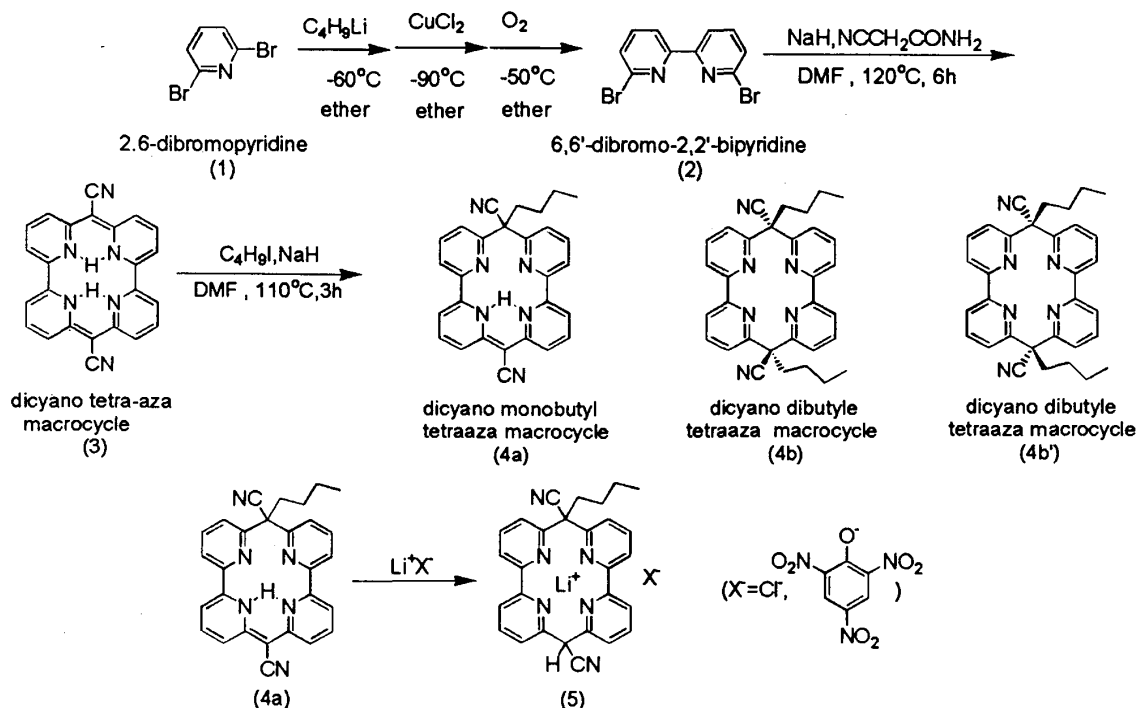
酸素・窒素・硫黄をドナー原子として持つ大環状化合物の合成と、そのアルカリ及びアルカリ土類金属との錯体形成に関する研究が盛んに行われている。大環状化合物の持つ錯体形成能は、イオンセンサーやイオン分離・濃縮試薬など様々な分野に広く応用されている。特に高度なイオン選択性を持つ大環状化合物をキャリアとして用いた液膜輸送については、多くの研究報告があり、生体反応に関わる輸送体のモデルとしてなど、極めて重要である。

本研究室では既に、小川らによって合成された2,2'-ビピリジン環を含む炭素を橋架けにしたジシアノテトラアザマクロサイクル(3)と、その誘導体を用いた新しい機能性大環状化合物の研究が進

められている。これまでに、そのアルキル化された誘導体はリチウムイオンに対して非常に高い選択性で安定な錯体を形成することが分かっている。更にリチウムイオンを取り込むことによって、有機溶媒中の大環状化合物(4a)のUVスペクトルは変化し、赤色から無色になるという特長がある。

また現在リチウムは二次電池材料や核融合の燃料資源、躁鬱病に有効な薬剤の原料として等々とも注目されている。このリチウムを高い選択性で分離・精製する事は大変意義深い。

そこで本研究では、ジシアノテトラアザマクロサイクル(3)からモノブチル化されたテトラアザマクロサイクル(4a)を合成し、リチウムイオンに対する輸送用キャリアとしての新たな機能について研究を行う事とした。

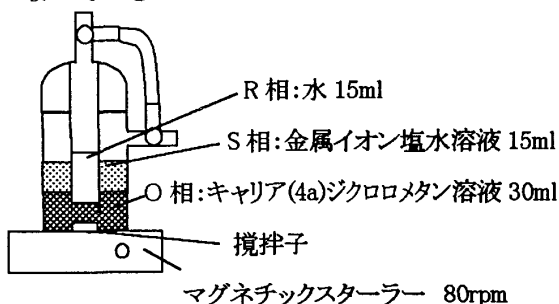


Scheme 1

【実験】

◆Scheme1 に示す手順で1を原料にマクロサイクルを合成する。モノ, シス, トランス体(4a,4b,4b')はカラムクロマトグラフィーを用いて分離を行った。

◆輸送実験には円筒形のガラスセルを二重に組み合わせた装置を用いる(Scheme2)。外側の水相(S相)に含まれた金属イオン塩は有機溶媒相(O相)との界面でキャリアと結合し、内側の水相(R相)との界面まで運ばれ放出される仕組みになっている。



Scheme2

金属イオンカチオン輸送にはアニオンも同時に輸送される事が条件となる為、アニオンの影響も大きい。ここでは、塩化物アニオンの他、ピクリン酸アニオンも用いて実験を行った。ピクリン酸アニオンは特徴的な UV スペクトル吸収がある為、その濃度変化が測定しやすい。

◆金属イオンの定量は原子吸光計で行い、UV測定でピクリン酸の濃度を算出した。

【結果】

① 塩化物金属塩の輸送

Table1 金属イオン別輸送速度

	輸送速度[mol/h]
Li ⁺	2.41 × 10 ⁻⁷
Na ⁺	2.50 × 10 ⁻⁹
K ⁺	5.34 × 10 ⁻¹⁰

S相:MeCl0.3M, R相:水, O相:キャリア 5.0 × 10⁻⁴M

② ①の条件に同じ種類の金属のピクリン酸塩を加え、ピクリン酸アニオンの輸送への影響を調べた。

ピクリン酸塩濃度[M]

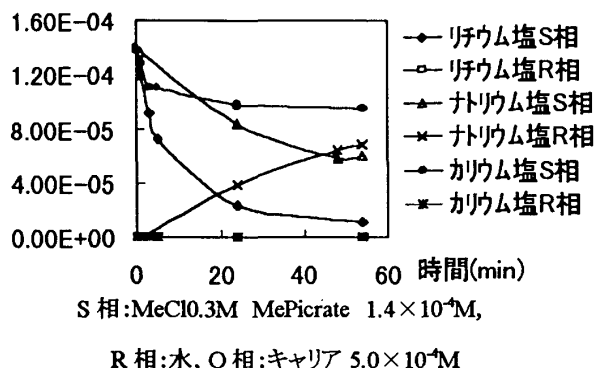


Figure1 ピクリン酸アニオンの時間毎の濃度変化

Table2 塩化物金属塩とピクリン酸金属塩の輸送速度

	輸送速度[mol/h]
Li ⁺ Cl ⁻ Li ⁺ Pic ⁻	1.80 × 10 ⁻⁷ 0
Na ⁺ Cl ⁻ Na ⁺ Pic ⁻	2.46 × 10 ⁻⁹ 1.94 × 10 ⁻⁸
K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Pic ⁻	1.02 × 10 ⁻⁹ 0

上記と同条件下 Pic⁻:ピクリン酸アニオン

③ Li⁺選択性

Table3 メタルイオン混合系でのLi⁺選択性

	輸送速度 [mol/h]	選択性 [v _{Li⁺}/v_{Na⁺}], [v_{Li⁺}/v_{K⁺}]}}}}
Li ⁺	1.93 × 10 ⁻⁷	—
Na ⁺	7.43 × 10 ⁻⁹	26.06
K ⁺	6.39 × 10 ⁻¹⁰	302.91

S相:MeCl各0.1M, R相:水, O相:キャリア 5.0 × 10⁻⁴M

【考察】

合成した4aは、Li⁺を適度な力に取り込み放出できる高選択性輸送用キャリアの機能があるといえる。ピクリン酸リチウムが加わったことによって、Li⁺の輸送が行われ難くなったのは、ピクリン酸アニオンとキャリアに含まれる芳香族基とのπ-π相互作用が大きい為には有機溶媒相にとどまり、Li⁺の輸送を妨げているのではないかとと思われる。しかし、同条件でリチウム塩をナトリウム塩に変えた場合には、Na⁺輸送は促進し、その相互作用はカチオンによって大きく変化すると考えられる。カチオン、キャリア、ピクリン酸での相互作用を更に明らかにする事で新たな輸送機構が期待できる。