

大環状化合物によるリチウムイオン輸送の光による制御

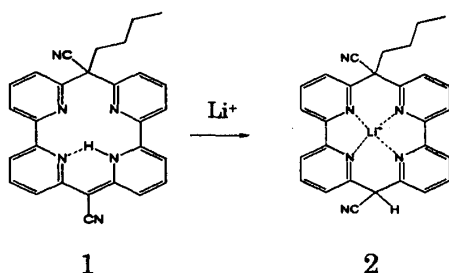
Effect of Light Irradiation on Transport of Lithium ions by Tetraaza Macrocyclic

0130110 吉津亜由美 Ayumi Kitsu

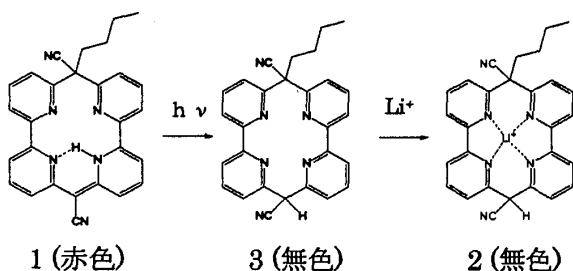
指導教官 小川昭二郎

1. はじめに

本研究室では、リチウムイオンに対して高い選択性を持つ大環状化合物の研究を進めている。既に、モノアルキル化ジシアノテトラアザマクロサイクル (1) はリチウムイオン液膜輸送用キャリアとして有効であることがわかっている¹⁾。これまでは、1がLi⁺の存在により環内Hが移動し、そこにLi⁺が取り込まれる (Scheme 1) と考えていたが²⁾、1のジクロロメタン溶液を自然光下に置いておいただけで次第に色が薄くなっていったことから、1はLi⁺の取り込みには光が必要である可能性が考えられた (Scheme 2)。



Scheme 1



Scheme 2

そこで、本研究では、光の存在が輸送にどう影響するのかを調べることを目的とし、光の照射下及び暗所での輸送実験を行い、比較した。また、その際の構造変化を¹H-NMRスペクトルで確認した。

2. 実験

(1) 実験 1

Fig.1のようなパイレックスガラス製装置を用いて輸送実験を行った。原相 (外側のセル：金属イオン塩水溶液 15 mL) と受相 (内側のセル：イオン交換水) はガラス壁で隔てられ、それぞれが有機相と接している。また、内側のセルと外側のセルは上部をゴム管でつないで外気と遮断し、内部の圧力が等しくなるようにした。有機相 (1のジクロロメタン溶液) は、マグネチックスターラーにより 150 rpm で攪拌した。恒温槽は 25℃ に保った。

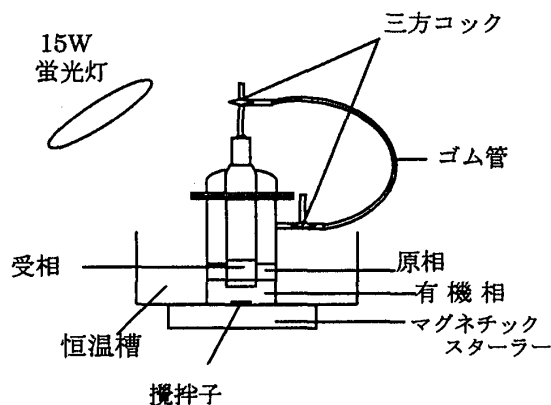


Fig.1 輸送装置

光照射した輸送実験では液面から 30 cm に設置した 15 W 蛍光灯で常に光を照射し、光を遮断した輸送実験ではアルミホイルで装置全体を覆って遮光した。時間ごとに受相の水溶液をプラスチックシリンジで採取し、イオンクロマトグラフィーを用いて金属イオン濃度を測定した。

・光照射輸送実験

LiCl (0.302 M), キャリア濃度 (4.60 × 10⁻⁴ M)

・遮光輸送実験

LiCl (0.302 M), キャリア濃度 (5.00 × 10⁻⁴ M)

・ 光照射金属塩混合輸送実験

LiCl (0.100 M), NaCl (0.107 M), KCl (0.101 M),
キャリア濃度(4.90×10^{-4} M)

(2) 実験 2

1 の CD_2Cl_2 溶液 (3.48×10^{-5} M) を入れた 4 本の NMR サンプル瓶に, LiCl (0.1993 g), LiBr (0.2929 g), LiI (0.0643 g), LiClO_4 (0.1543 g) をそれぞれ添加し, 攪拌しながら UV 光を照射し, 照射しなかった場合と速度と生成物に違いがあるか $^1\text{H-NMR}$ の測定により観察した.

3. 結果と考察

(1) 実験 1

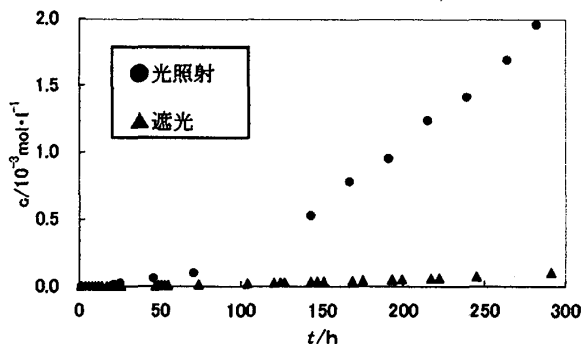


Fig.3 Concentration of Li^+ vs. time in receiving phase.

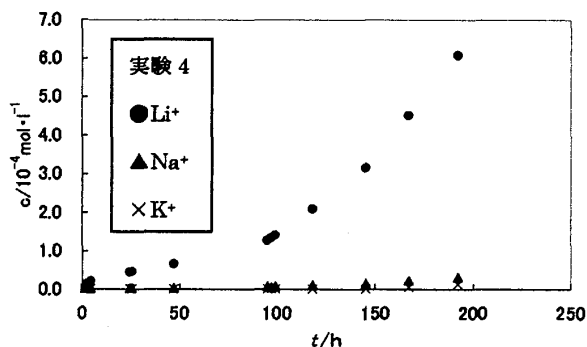


Fig.4 Concentration of metal ions vs. time in receiving phase.

・ 輸送における光の影響

光を遮断した場合, ほとんど Li^+ を輸送しなかった (Fig.3). このことより Li^+ 輸送には光が必要であることがわかり, Scheme 2 に従って Li^+ がキャリアに取り込まれると考えられる.

・ 金属塩混合系輸送

光照射下においても Na^+ , K^+ はほとんど輸送されずにリチウムイオン選択性が高いことが確認できた (Fig.4).

(2) 実験 2

LiCl を添加して光照射した場合の NMR 変化は Fig. 5 のようになった. 自然光の下では全てが錯体になるのに 9 日かかったのに対し, UV 光を当て続けた場合には 2 日で錯形成が完了した. 実験 1 の輸送の結果から, LiCl の液膜輸送では, 光の有無によって取り込み速度に違いが出ることがわかったが, その現象は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルからも観察することができた.

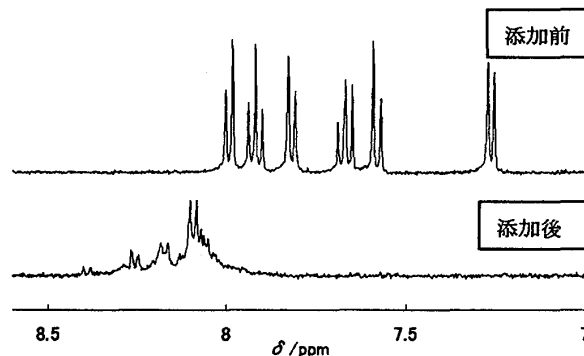


Fig.5 $^1\text{H-NMR}$ spectral change of macrocycle 1 by adding LiCl under UV light irradiation.

4. まとめ

大環状化合物 1 はアルカリ金属イオンの中でリチウムイオンを極めて選択的に輸送するとともに, 光により輸送を制御できるキャリアであることがわかった.

【文献】

1. S.Tsuchiya, Y.Nakatani, R.Ibrahim, and S.Ogawa, *J.Am.Chem.Soc.*, 124, 4936 (2002)
2. R.Ibrahim, S.Tsuchiya, and S.Ogawa, *J.Am.Chem.Soc.*, 122, 12174 (2000)