

リチウムイオンセンサーの化学 Lithium ion sensor

平林美知子・小川昭二郎

Michiko HIRABAYASHI, Shojiro OGAWA

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

一番軽いアルカリ金属元素であるリチウムは、今日リチウムイオン電池等、様々な分野で利用されている。

また医療分野ではうつ病の治療薬として投与されている。

このとき薬剤として有効に働く濃度と、人体に障害となる濃度が近いので投与には体内でのリチウムイオンを適切にコントロールすることが重要である。

また、生体内には大量のナトリウムイオンが含まれておりナトリウムイオンの妨害を受けずに正確なりチウムイオン濃度を測定するのは容易ではない。

原子吸光分析やイオン選択電極などでリチウムイオン濃度が測定されているが、分光分析法で測定できれば有効な手段となる。

近年、リチウムセンサーの需要は高まっており幾つかのリチウムイオンセンサーが合成されているのでここで紹介する。

2. 非環式ポリエーテルのリチウムイオンセンサー¹⁾

様々な目的のためリチウムイオンを見分けることの出来る物質に注目が集まっているが、1987年、Hirataniらは非環式ポリエーテル型

のリチウムイオンセンサー、(1)、(2)を開発した。Figure 1は(1)に過塩素酸リチウムを加えた時の、濃度と蛍光スペクトルの強度との関係を示している。

過塩素酸リチウムを加えた時はイオンフリーの時に比べて強度が増大する。

過塩素酸ナトリウムを加えた時は、強度は少し変化し、過塩素酸カリウムの時はほとんど変化しない。すなわち、過塩素酸リチウムを加えた時が特に蛍光の変化に影響を与える。

化合物2も同じ様な挙動を示した。

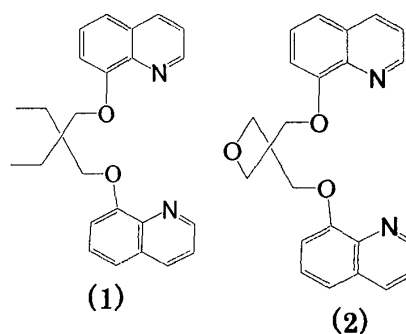


Figure 1は、(1)の濃度0.1 mMに対し、過塩素酸リチウムの濃度を変化させた時の蛍光強度のプロットを示している。

過塩素酸リチウム濃度が $10^{-5}M \sim 10^{-4}M$ までの濃度ではっきりとした依存性が示されている。

過塩素酸リチウム濃度は $10^{-3}M$ 以上と

10⁻⁶M 以下では変化が少ない。

(1)の過塩素酸リチウムイオンによる濃度依存性は“スイッチオン”の特性を持ち、リチウムイオン濃度モニターに役立つのではないかと考えられている。

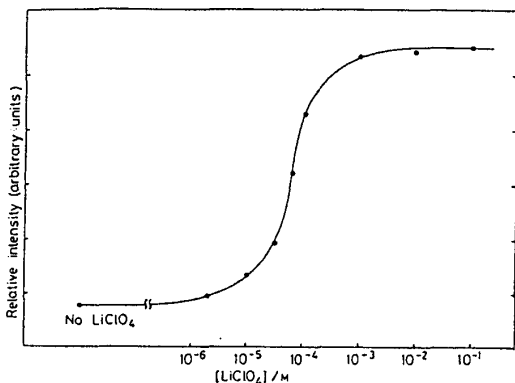
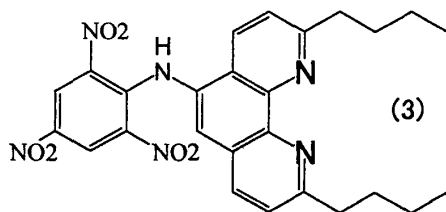


Figure 1 Fluorescence intensity of (1) (0.1 mM) in MeCN vs. [LiClO₄]. Excitation at 303 nm, emission recorded at 395 nm, 23°C.

3. 呈色するリチウムイオンセンサー²⁾

1996年, Sugihara らは発色団を持つリチウムイオンセンサー(3)を開発した。



この化合物はリチウムイオンと選択的に相互作用する部分として 1,10-フェナントロリン誘導体を、発色団としてはピクリルアミノ基を持っている。

この化合物はリチウムイオンの存在するときだけ可視吸収スペクトルが変化し黄色から褐色へと変わる。(Figure 2)

またリチウムイオンの増加に伴い可視吸収

スペクトルが大きく変化する.このようなスペクトルの変化を利用するセンサーは,検出部の微小化が比較的容易という利点を持っており今後の研究の進展が期待されている。

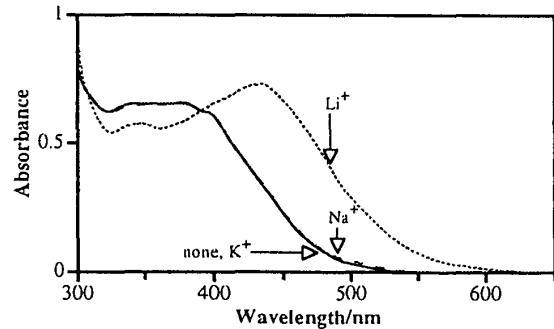
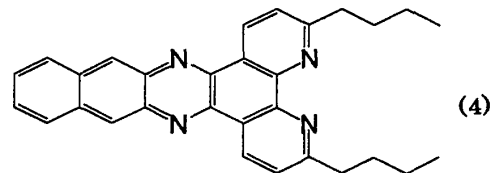


Figure 2 Difference in UV-vis spectra with added LiClO₄, NaClO₄ and KClO₄ ;
 — : free and + KClO₄, - - - : + NaClO₄,
 : + LiClO₄.

4. 溶媒和発色するリチウムイオンセンサー³⁾

前述の Sugihara が合成したリチウムイオンセンサーと同様に 1,10-フェナントロリン誘導体骨格を持つリチウムイオンセンサー(4)が Sherine らによって開発された。

この化合物は溶媒によって蛍光が大きく変化するという性質を持っている。



THF 中では緑色領域で発光し,エタノール中では黄色領域で発光が起こる.この発光は肉眼でも見ることが出来る。

また,THF 中でこの化合物にリチウムイオンを添加していくと蛍光強度は増加するのに対

し,エタノール中では逆に蛍光強度が減少していくといった溶媒によって全く逆の性質を示す.(Figure 3)

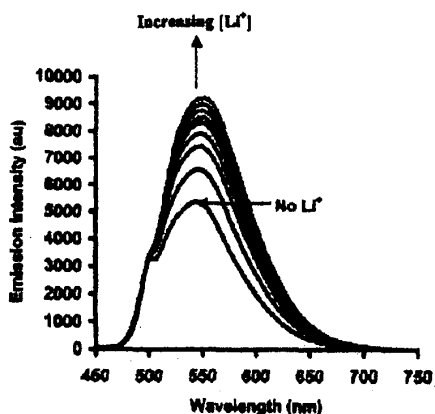
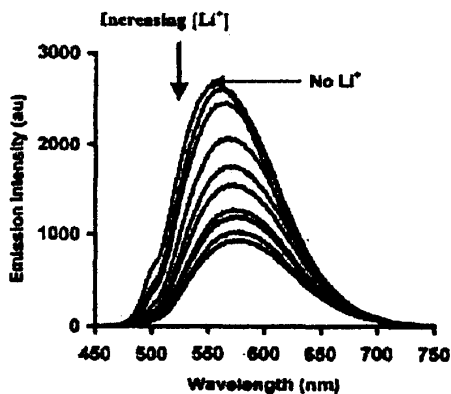
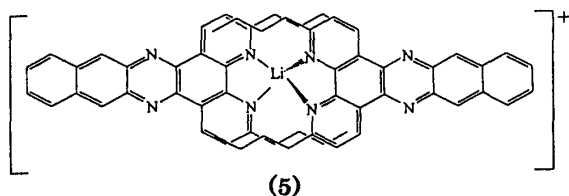


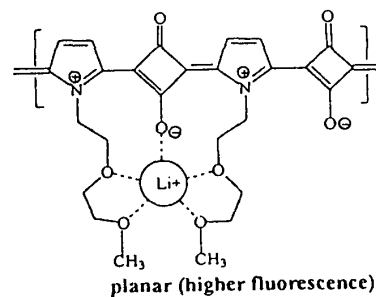
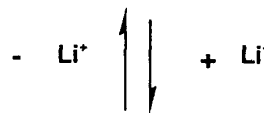
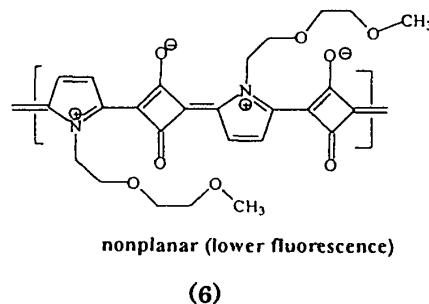
Figure 3. (Top) Titration of 4 (6.07×10^{-5} M) with Li^+ in ethanol; the fluorescence is quenched and red shifted. From top to bottom, $[\text{Li}^+] = 0.00, 0.11, 0.21, 0.38, 0.53, 0.65, 0.81, 0.90, 0.98,$ and 1.05 M. (Bottom) Titration of 4 (3.60×10^{-5} M) with Li^+ in THF; the fluorescence is enhanced and red shifted. From bottom to top, $[\text{Li}^+] = 0.0, 3.3, 6.6, 9.9, 13.0, 16.0, 19.0, 23.0$ and 26.0 mM

THF 中でも,エタノール中でも(4)と Li^+ の錯体結晶は得られなかったが, Li^+ は四面体配位を好むので,Sherine らは(5)の様な構造でリチウムイオンが取り込まれていると予想している。



5. リチウムイオン選択性を持つオリゴマー (4)

1998年,Chenthamarakshan らはリチウムイオン選択性を持つ,オリゴマー(6)を開発した。



このオリゴマーの平均重合度は7~8である。リチウムイオンを取り込む前は,非平面構造だが,リチウムイオンを取り込むことで平面構造を取る。

DMSO 中で(6)に過塩素酸リチウムを加えたところ,蛍光強度が増大した.(Figure 4)

しかし過塩素酸ナトリウム,過塩素酸カリウムを加えた時は蛍光に大きな変化は見られなかった。

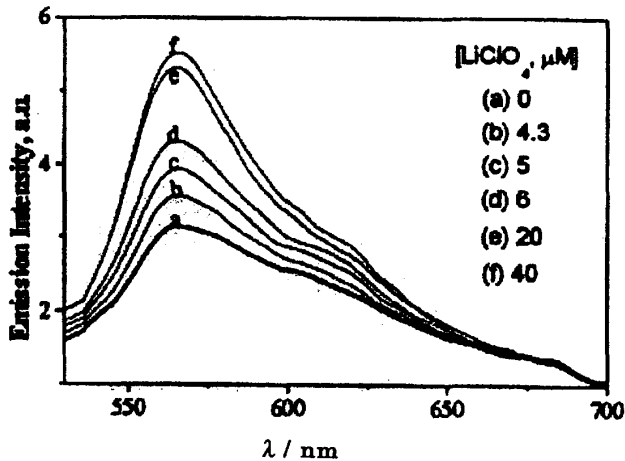


Figure 4. Effect of LiClO_4 on the fluorescence emission intensity of 6 in DMSO ($\lambda_{\text{exc}}=520\text{nm}$)

[参考文献]

- 1) K.Hiratani, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* 960, (1987)
- 2) H.Sugihara, *Chem.Lett.*, 15, (1996)
- 3) Sherine. O, *Inorg.Chem.*, 40, 6080, (2001)
- 4) C.R.Chenthamarakshan, *Tetrahedron.Lett*, 39, 1795, (1998)

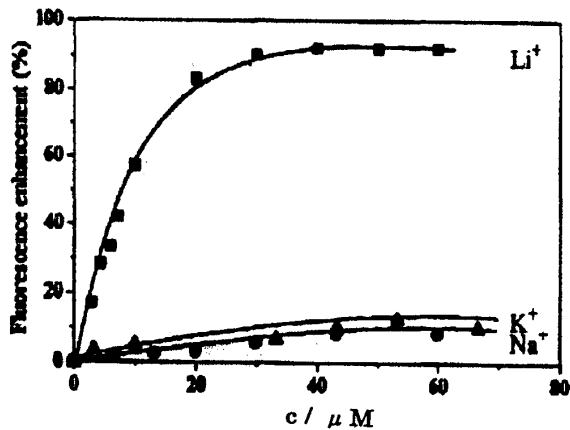


Figure 5. Plot of various alkali metal ion concentrations vs % fluorescence quantum yield enhancement ($\lambda_{\text{exc}}=520\text{nm}$).

(6)にアルカリ金属イオンを加えていった時の蛍光量子収率を Figure 5 に示した。

すると $40\mu\text{M}$ の過塩素酸リチウムを加えた時蛍光量子収率は 92% 増大することが分かった。 $40\mu\text{M}$ の過塩素酸カリウム, 過塩素酸ナトリウムを加えた時は約 8% の増大しか見られなかった。

以上のことから, このオリゴマーはリチウム選択性が非常に高いことが分かった。