

機能性複素大環状化合物の構造制御によるリチウムの高選択性分離に関する研究

Selective Separation of Lithium by Tetra-aza Macroyclic Compounds

ライフサイエンス専攻 0040443 中山仁礼 Nirei NAKAYAMA

[緒言]

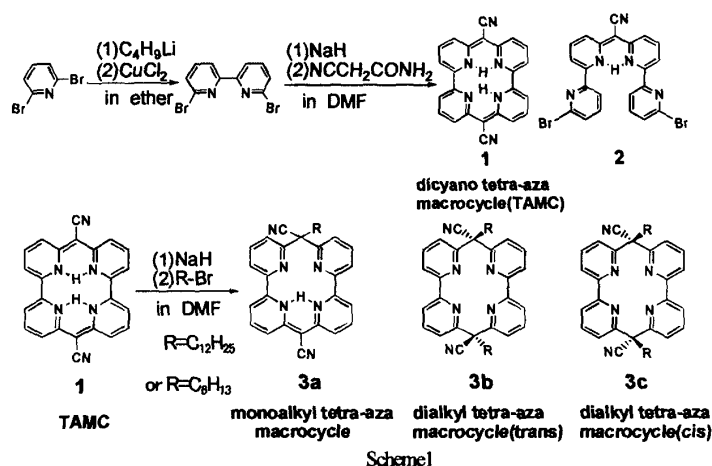
アルカリ金属のひとつであるリチウムは、現在多くの場面で広く用いられている。ここ数年では、ノート型パソコンや携帯電話などの小型携帯機器用のリチウムイオン電池として急速にその需要が増加している。またその一方では、医療の現場で炭酸リチウムが躁鬱病の治療薬として認められている。リチウムイオンは現在リチア輝石 ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$) などの鉱石中に含まれておりそこから採取しているが、この方法は高エネルギーを必要とするので環境に大きな負荷がかかる。さらにリチウム鉱石資源が枯渇し始めているので、近い将来、これに代わる採取方法を考えなくてはならなくなるだろう。そこで海水に微量に含まれるリチウムを採取することが注目されている。

当研究においても、最終的に海水からリチウムのみ取り出す事を目的としており、その方法として、高い選択性でリチウムイオンを取り込むことができる化合物の利用を考えている。小川らによってジシアノテトラアザマクロサイクル(TAMC)(1)が合成されて以来、そのアルキル化誘導体の機能に関する研究が進められている。これまで、ジブチル化 TAMC(3b, R=C₄H₉)¹、モノブチル化 TAMC(3a, R=C₄H₉)²、モノドデシル化 TAMC (3a, R=C₁₂H₂₅)^{3, 4}について研究されている。それらはどれも、アルカリ金属からリチウムイオンのみを選択的に、化合物の空孔内に取り込む性質を持つ。そのリチウムへの結合力は置換基の種類や、モノ置換体であるかジ置換体であるか等、性質はその構造に大きく依存する。

本研究では以前の研究を踏まえ、ドデシル化 TAMC (R=C₁₂H₂₅)のジ置換体とヘキシル化 TAMC(R=C₆H₁₃)のモノ置換体・ジ置換体を合成し、それらのリチウムイオンへの選択性、また化合物の構造を解析することを目的としている。今回、その合成・分離過程において、それらの特異的な機能が見出されたので報告する。

[実験]

合成は Schemel の手順で行った。6,6'-ジブromo-2,2'-ピピリジンより TAMC(1)を合成し、置換基を導入した。化合物 1 の副生成物として、同時に非環状化合物 2 が



合成される。この化合物はトルエンでの再結晶により精製された。

・ヘキシル化マクロサイクル

アルキル化剤として1-ブromoヘキサンを用い、DMF中で120°C、16時間反応させた。溶媒を減圧留去後、粗生成物を得た。粗生成物のクロロホルム可溶分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで、分離・精製した。展開溶媒はクロロホルムを用いた。

・ドデシル化マクロサイクル

アルキル化剤として1-ブromoドデカンを用い、DMF中で135°C、16時間反応させた。ドデシル化マクロサイクルにおいても、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行った。展開溶媒としてクロロホルム・ヘキサン(4:1,v/v)の混合溶媒を用いて分離した。

どちらの化合物も、IR スペクトル、液体クロマトグラフィー、¹H NMR スペクトル、MS スペクトルより同定を行った。

[結果・考察]

ヘキシル化マクロサイクルの合成では、液体クロマトグラフィーより生成物の大部分がモノ置換体であることがわかった。カラムクロマトグラフィーを行った結果、第4フラクション(赤色の層)からモノヘキシル化マクロサイクルの光沢性のある固体が得られた。その¹H NMR スペクトルは、モノブチル化 TAMC、モノドデシル化 TAMC のものと比較するとよく似たスペ

クトルを示している。

一方、ドデシル化マクロサイクルの合成では、モノ置換体と比べて、ジ置換体と思われる化合物がより多く合成された。これは、反応系の脱水を徹底したことと、反応温度の違いに由来するのではないかと考えている。

ドデシル化マクロサイクルを分離するべく行った、カラムクロマトグラフィーでは、第4フラクション(無色の層)からジ置換体であると思われる化合物が得られた。その¹H NMR スペクトルを Fig 1 に示す。ジブチル化 TAMC のスペクトルと比較すると大変複雑なものである。8つのダブルレット、4つのトリプレットが見られることから4つのピリジン環の化学的環境がそれぞれ異なることを示している。ジブチルマクロサイクルの場合、その構造は対称的であり¹H NMR スペクトルは単純なものであった²。これは、ジドデシル化 TAMC の場合、側鎖が長いために構造がゆがみ、環にひずみが生じていることから、ピリジン環のプロトンがそれぞれ異なる環境におかれていることが考えられる。

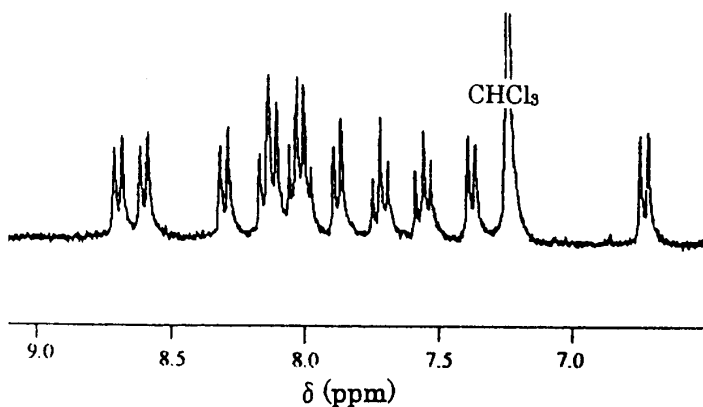


Figure 1. ¹H NMR spectrum of didodecyl TAMC in CDCl₃.

生成物の同定のため、MS スペクトルを測定したところ、目的物であるジドデシル化 TAMC の分子量 722 はまったく検出されず、+7 である $m/z=729$ のピークが見られた。さらに「目的物+7」のピークのほかに、そこからドデシル基が1つ取れたフラグメントのピークである $m/z=562$ 、ドデシル基が2つ取れたフラグメントである $m/z=393$ のピークが見られたことから、この化合物はジドデシル化 TAMC であると決定した。そのスペクトルを Fig 2 に示した。分子量 7 の違いであるが、リチウムの原子量は 6.94 であることから、反応途中や分離途中でわずかに混入していたリチウムを、化合物の空孔内に取り込んだ錯体ができているのでは

ないかと考えられる。しかし、この化合物がジ置換体の trans 異性体であるか cis 異性体であるかが明らかになっていない。

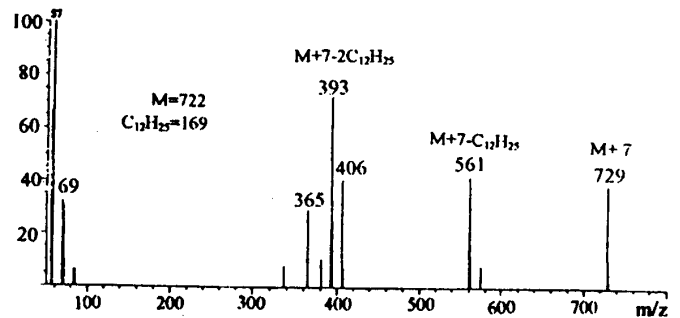


Figure 2. Mass spectrum of didodecyl TAMC (C₄₈H₉₆N₄ MW=722).

[今後の課題]

ドデシル化マクロサイクルのジ置換体が分離されたのは、今回が初めてである。しかし、未だメタルフリーのリガンドが分離されていない。またヘキシル化マクロサイクルではジ置換体がほとんど合成されなかったため、こちらはジ置換体を合成するという課題が残された。

今回の研究により、ドデシル化 TAMC のジ置換体は反応系に含まれるごく微量のリチウムを環内に取り込む程、リチウムに対して高い配位力を持つ可能性があることがわかった。この化合物のメタルフリーの配位子を単離することができれば、これまで確認された化合物以上の配位力を持つことが期待される。

(指導教官 小川昭二郎教授)

<参考文献>

- S.Ogawa, T.Uchida, T.Uchiya, T.Hirano, M.Saburi, Y.Uchida, J.Chem.Soc.Perkin Trans.1,1990.1649
- 中谷陽子,1999年度お茶の水女子大学修士論文, 機能性大環状化合物の合成と輸送用キャリアへの利用
- R.Ibrahim, S.Tsuchiya, and S.Ogawa, J.Am.Chem.Soc.,122,12174(2000)
- 吉田奈央,2000年度お茶の水女子大学修士論文, 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

<発表状況>

- 生活工学研究, vol.2, No.2, 68-69(2000)
- 生活工学研究, vol.3, No.1, 92-95(2001)
- 日本化学会, 第79回春期年会, 予稿集(講演番号 3E4-06)
- 生活工学研究, vol.3, No.2, 202-205(2001)
- 生活工学研究, vol.4, No.1(2002)
- 日本化学会, 第81回春期年会, 発表予定(講演番号 1H2-43)