

1,10-フェナントロリン誘導体をキャリアとする金属イオンの液膜輸送

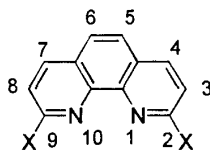
Transport of metal ions through a liquid membrane by 1,10-phenanthroline derivatives

ライフサイエンス専攻 9940403 伊福 美佐

Misa IFUKU

【目的】

1,10-フェナントロリン(1)とその誘導体は、古くから遷移金属イオンに対する呈色試薬として利用されてきた。それらの金属イオンに対する選択性は、2,9位の置換基に大きく依存する。



- (1) X=H
- (2) X=R
- (3) X=NH₂
- (4) X=Cl

Scheme 1

一方リチウムは、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利用・検討されており、近年その有用性と需要が増大している。このリチウムを選択的に分離・精製することは、生物学的にも工業的にも非常に意義深い。液膜輸送用イオンキャリアとしてはクラウンエーテルなど数多くの合成リチウムイオンイオノフォアが報告されている。^{1),2)} これらのキャリアは、過塩素酸イオンなど油性のアニオンを対アニオンとして用い選択的にリチウムイオンを輸送する。しかし海水からのリチウムイオン抽出など、より実用的な応用には対アニオンとして水溶性の塩化物イオンでもリチウムイオンが選択的に輸送される必要がある。

2,9-位にアルキル基を置換した誘導体(2)はイオン選択電極のキャリアとして用いると、非常に優れたリチウムイオン選択性を示すことが報告されている。³⁾ また、本研究室では2,9-ジアミノ-1,10-フェナントロリン(3)と2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリン(4)の合成法を確立している。それらを利用して合成した環状化合物と金属イオンとの相互作用についても研究されてきた。

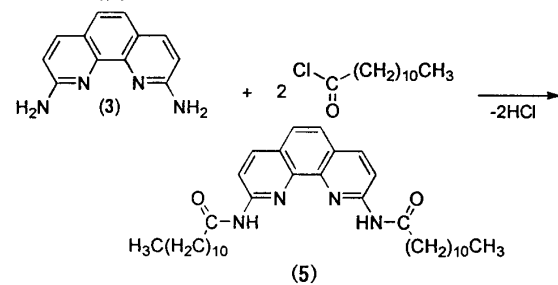
そこで本研究では、新たに誘導体(3)から2,9-ジドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリン(5)を、誘導体(4)から2,9-ジヘキサノイルアミノ-1,10-フェナントロリン(6)を合成し、その金属イオンとの相互作用をUVスペクトル、¹H

NMRスペクトルにより調べた。そして、特にアルカリ金属イオンに対する選択的液膜輸送用キャリアとしての機能を検討した。

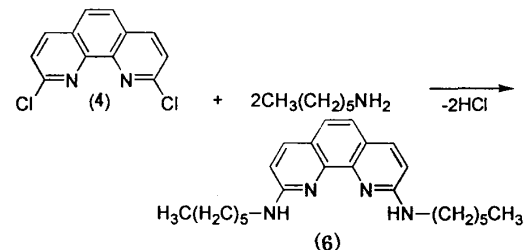
【方法】

Scheme 2, 3に示す手順で液膜輸送に用いたキャリア(5), (6)を合成した。生成物の同定はIRスペクトル、¹H NMRスペクトルにより行った。

合成したキャリアの金属イオンとの相互作用はUVスペクトル、¹H NMRスペクトルによって調べた。



Scheme 2



Scheme 3

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(Figure 1)を用いた。原相(S相)に含まれた金属イオンが、有機相(O相)の界面でキャリアと結合し受相(R相)との界面まで輸送・放出された量を原子吸光光度計により測定し、輸送速度 v (mol/h)を求めた。O相はマグネチックスターラーにより150rpmで攪拌した。

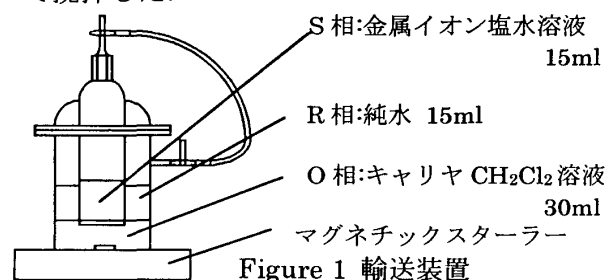


Figure 1 輸送装置

金属塩には塩化リチウム, 塩化ナトリウム, 塩化カリウム, 過塩素酸リチウム, 過塩素酸ナトリウム, 過塩素酸カリウムを用いた. キャリヤには 2,9-ジドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリン(5)を用いた. この化合物(5)はドナー原子である酸素原子と窒素原子をもつため, より金属イオンが取り込まれやすくなるものと考えた. またカルボニル基の効果を検討するため, 2,9-ジヘキシルアミノ-1,10-フェナントロリン(6)も新たに合成し, 比較を行った.

【結果・考察】

Table 1 過塩素酸金属塩の輸送 [キャリヤ(5)]

	輸送速度 [mol/h]	選択性 [v_{Li^+}/v_{M^+}]
Li ⁺	3.23×10^{-8}	-----
Na ⁺	9.02×10^{-10}	35.8
K ⁺	8.01×10^{-11}	403.2

S相:MeClO₄各0.01M,R相:純水,O相:キャリヤ $3.1 \times 10^{-3}M$

Table 2 過塩素酸金属塩の輸送 [キャリヤ(6)]

	輸送速度 [mol/h]	選択性 [v_{Li^+}/v_{M^+}]
Li ⁺	2.56×10^{-7}	-----
Na ⁺	2.96×10^{-8}	8.65
K ⁺	8.94×10^{-11}	2864

S相:MeClO₄各0.01M,R相:純水,O相:キャリヤ $3.1 \times 10^{-3}M$

Table 3 塩化物金属塩の輸送 [キャリヤ(5)]

	輸送速度 [mol/h]	選択性 [v_{Li^+}/v_{M^+}]
Li ⁺	9.97×10^{-8}	-----
Na ⁺	1.85×10^{-9}	54.0
K ⁺	3.12×10^{-10}	319.6

S相:MeCl各1.0M,R相:純水,O相:キャリヤ $3.1 \times 10^{-3}M$

Table 4 塩化物金属塩の輸送 [キャリヤ(6)]

	輸送速度 [mol/h]	選択性 [v_{Li^+}/v_{M^+}]
Li ⁺	2.12×10^{-7}	-----
Na ⁺	1.58×10^{-8}	13.4
K ⁺	2.70×10^{-10}	785.2

S相:MeCl各1.0M,R相:純水,O相:キャリヤ $3.1 \times 10^{-3}M$

合成した(5)はジクロロメタン中での UV スペクトル測定から Li⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ と相互作用し, Na⁺, K⁺とは相互作用しないことがわかった. また, アセトン中での NMR 滴定よりキャリヤ 1 分子につきリチウムイオンを 1 個取り込んだものと, 2 個取り込んだものが観察された.

輸送に用いたキャリヤと金属イオンの結合の強さを調べるために, ¹H NMR 測定を行ったところ, 以下のようなケミカルシフト変化が見られた. (Table 5・6) Table 5 において 3,8 位のプロトンがリチウム塩添加により極めて大きな高磁場シフトをしているのは, カルボニル基が配位に使われて酸素原子の影響がなく

Table 5 金属塩添加によるケミカルシフトの変化
 $\Delta \delta$ [キャリヤ(5)] ¹H NMR in CD₂Cl₂

	H _{3,8}	H _{4,7}	H _{5,6}	α -CH ₂
LiClO ₄	-0.301	+0.062	+0.057	-0.372
NaClO ₄	-0.039	+0.002	+0.004	-0.055
KClO ₄	0	0	0	-0.015
LiCl	-0.015	+0.003	+0.003	+0.086
NaCl	+0.001	+0.002	+0.004	-0.028
KCl	-0.001	-0.001	+0.001	-0.012

Table 6 金属塩添加によるケミカルシフトの変化
 $\Delta \delta$ [キャリヤ(6)] ¹H NMR in CD₂Cl₂

	H _{3,8}	H _{4,7}	H _{5,6}	α -CH ₂
LiClO ₄	+0.142	+0.192	+0.200	-0.413
NaClO ₄	-0.175	-0.019	-0.018	-0.690
KClO ₄	-0.010	-0.008	-0.007	-0.010
LiCl	+0.149	+0.046	+0.056	-0.233
NaCl	-0.004	-0.001	0	-0.012
KCl	+0.010	+0.008	+0.007	+0.006

なったためと考えられる.

Na⁺, K⁺と比べて Li⁺によるケミカルシフトの変化が大きいことから, このキャリヤは Li⁺に対して高い選択性を持つことがわかり, 輸送の結果とも一致した. 輸送においてキャリヤ(5)に比べてキャリヤ(6)の Na⁺に対する選択性が低いのは, Table 6 からわかるように Na⁺とも結合するためと考えられ, カルボニル基によって Li⁺選択性が高められているといえる.

キャリヤ(5)と比べてキャリヤ(6)の輸送速度が速いのは, 金属イオンとの相互作用が大きいだけでなく置換基の鎖の長さが影響しているためとも考えられる.

したがって置換基の鎖の長さや構造を工夫すれば, より輸送速度が速く Li⁺選択性の高いキャリヤを開発することができるだろう.

また, 過塩素酸金属塩系だけでなく塩化物金属塩系でもリチウムイオンが輸送され, Na⁺, K⁺に対する選択性も得られたので, さらなる応用が期待できる.

(指導教官 小川昭二郎)

【参考文献】

- 1) H.Tsukube, S.Shinoda, Y.Mizutani, M.Okano, K.Takagi, K.Hori, Tetrahedron, 53, 10, 3487-3496, 1997
- 2) H.Sugihara, J.P.Collin, K.Hiratani, Chem.lett., 397-400, 1994
- 3) H.Sugihara, T.Okada, K.Hiratani, Chem.lett., 2391-2392, 1987

【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
- ・ 日本化学会第 79 春季年会