

輸送機能を持つ大環状化合物

Selective Extraction by Macrocyclic Compounds

吉田 奈央・小川 昭二郎

Nao YOSHIDA and 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

アルカリ金属であるリチウムは、合金成分や半導体材料として用いられてきた。そして、近年ではイオン電池として携帯機器(電話、ノート型パソコン、ビデオ等)において注目を集め、又、医療の分野でも躁鬱病の両病相の出現を遅延或いは消失することが期待され、その需要は大きくなっている。現在、リチウムは天然鉱石から得られているが、この方法は環境に悪影響をもたらし、エネルギー的にも不利である。そこで、地球環境にやさしい方法で採取しようという試みがいくつもなされてきており、その中で有力な方法のひとつが液膜を用いて海水からリチウムを得るというものである。ここでは、液膜輸送の仕組みとともに、当研究室で得られたリチウム輸送に有能な液膜について紹介する。

2. 様々な輸送機構

膜の両側に濃度差がある時、膜を通し、溶質が濃度の高い側から低い側に透過する現象を、下り坂輸送(down-hill transport)といい、これは膜の一般的な透過である。中でもエネルギーを放出しながらそれ自体の化学ポテンシャルや濃度差を駆動力とする透過を単純輸送(simple transport)という。逆に濃度の低い側から高い側へと溶質が移動していく透過現象が見られることがあり、このような膜の透過は上り坂輸送(up-hill transport)と呼ばれる。特に輸送に必要なエネルギーを他から供給する必要があるときを能動輸送(active transport)という。この他、膜内を自由に動くことの出来るキャリア(担体)が輸送物質を運ぶ輸送機構を促進輸送(facilitate transport)という。

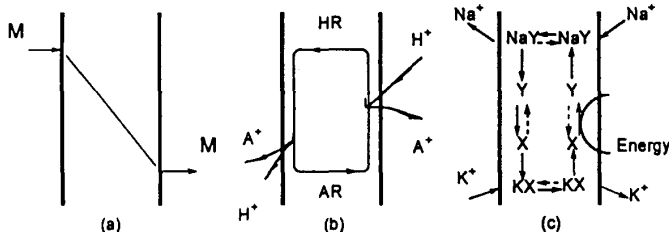


Fig.1 単純輸送(a)、上り坂輸送(b)、能動輸送(c)

促進輸送の典型的な例としてヘモグロビンによるO₂の輸送がある。P.E.Scholanderによると、ヘモグロビン水溶液を通したO₂、N₂の透過速度を、圧力差一定のまま両側の圧力を変化させて測ると、Fig.2のような結果が得られる。これはO₂がヘモグロビンをキャリアとして輸送されていることを示している。酸素圧差があっても酸素圧が高くなるとヘモグロビンは酸素で飽和され、キャリアの輸送の寄与は無視しうる程度となる。逆に酸素圧を低く保つと単純輸送に比べてキャリア輸送の寄与が相対的に大きくなり、

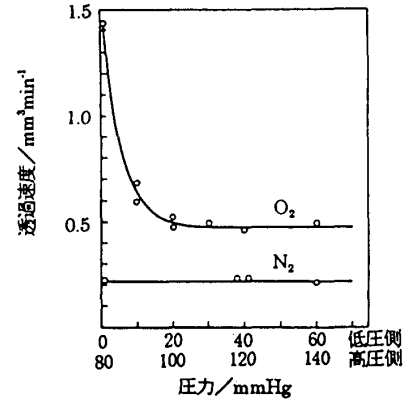


Fig.2 (P.E.Scholander, Science, 131,585,1379(1960)より)

この条件でO₂の選択輸送が可能となる。

Fig.1の上り坂輸送(b)ではHRがキャリアである。このような分離膜や分離の系が水溶液系で成り立つためにはHRは水に溶けなくて油溶性であること、Aの供給側と透過側では水素イオン濃度が異なりこの濃度差が維持されることが必要である。なぜなら上り坂輸送では供給側から溶質が透過すると同時に、必ず逆に、この場合では水素イオンが反対方向に透過するからである。これは対向輸送(counter transport, antiport)と呼ばれる。これに対し、後述するクラウンエーテルや大環状化合物のような中性のキャリアでは捕捉された陽イオンに引っ張られて陰イオンの輸送も同時に起こす共輸送(cotransport, symport)が生じる。一般の液膜輸送システムではpH勾配等を与えない限り下り坂輸送の共輸送が起きている。

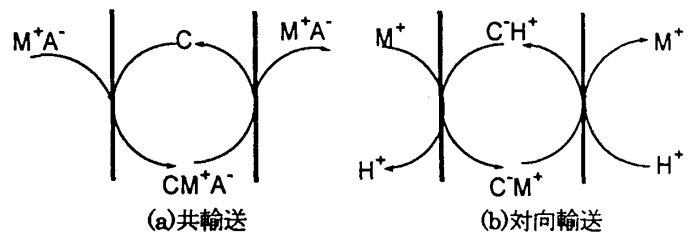


Fig.3

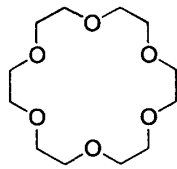
3. リチウムの液膜輸送

液膜輸送でリチウムを分離し採取する方法は常温・常圧下、又水を媒体にしている点で経済面、環境面で有利である。ここでは2つの液相の境界において、キャリアと金属イオン間に相互作用を要し、キャリアの選択がリチウムの選択性に大きく関わってくる。

キャリアとしては、これまでクラウンエーテルが多く研究されてきた。クラウンエーテルと呼ばれる大環状エーテルは生体系の金属イオン輸送物質イオノホアのモデル物質となる。クラウンエーテルは分子の内部に電子給与性(ドナー)原子として酸素原子を持ち、これらのドナー原子が内側

を向くことによって生じる極性の孔に陽イオン(特にアルカリ、アルカリ土類金属イオン)との選択的錯形成能を持つ。又イオンを空孔内へ取り込むことで有機溶媒に可溶化する。錯体形成には①形成時の立体配座や②HSAB 則ていう陽イオンの硬さとクラウン環を構成しているヘテロ原子の硬さ、③クラウンエーテルの空孔の大きさと取り込む金属イオンの大きさの適合性等が支配する。

③において、例えば 18-クラウン-6(Fig.4)を考える。カリ



18-crown-6
Fig.4

ウムイオンのイオン径 (2.66Å) と 18-クラウン-6 の内孔径 (2.6Å) はほぼ一致し、この組み合わせで最大の錯体生成定数を得られることが分かっている。

輸送効率を高めるためにはキャリアのイオンとの親和力が高いことが必要だが、一方親和力が小さいということはイオン放出過程で好ましい。このため、有能なキャリアとしては、適度な親和性が必要だといえる。クラウンエーテルキャリアでは、リチウムに対する選択性は高いものではなく、現在も改良が試みられている問題である。

4. 大環状化合物のキャリアとしての応用

本研究室では2,2'-ピ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のアルキル誘導体(Fig.5)を合成し、マクロサイクル(b)がリチウムイオンと適度な相互作用を持ち、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。(a)はイオンとの相互作用が強すぎて液膜のキャリアとしては不向きであった。

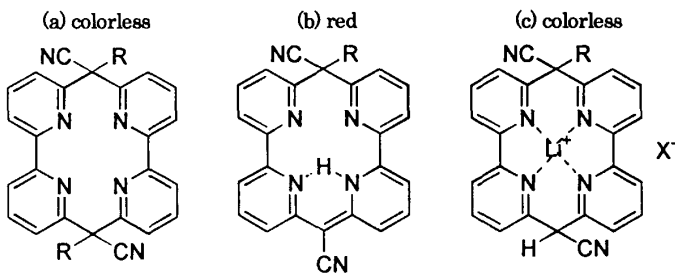


Fig.5

(b)は非平面マクロサイクルの中央に水素原子を持っている。マクロサイクルがリチウムイオンと錯体を形成すると水素原子は環の中心から環の外側へと移動する。このため金属錯体(c)はマクロサイクル(a)のような窒素原子におけるリチウムの簡単な配位の場合と比べて錯体形成が困難で、(b)とリチウムイオン間の相互作用はより弱くなるのである。又マクロサイクル(b)ではリチウムとの錯体形成により共役系が変化し(水素原子の環の中心から外側への移動は環全体にわたる共役系を妨げる)、溶液の色が赤から無色へと変化するのでリチウムイオン検出試薬や輸送過程のモニ

ターとして役立つ。これらの特性から、マクロサイクル(b)がキャリアとして望ましいことが分かる。ここでは塩化物イオンが対イオンとして働いている。輸送装置の概要を Fig.6 に示した。

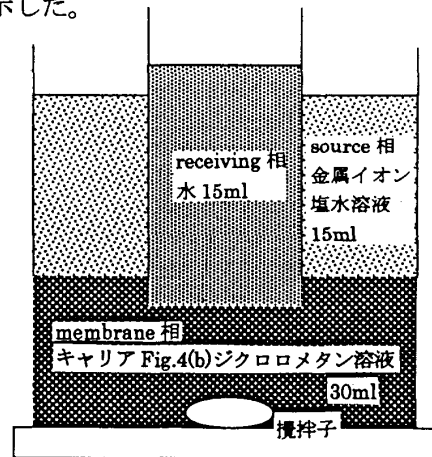


Fig.6

(b) をキャリアとして含むジクロロメタン液膜を通した金属イオンの輸送率で興味深い結果が得られた*。これによると塩化リチウムは他のメタルクロライド(NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂)に比べ輸送速度が速く、高い選択性(100倍から1500倍)が見られた。

この選択性はまた、source 相における金属濃度にも大きく関係する。

同様にマクロサイクル(b)をキャリアとして海水からのリチウムの分離を行った*。ここでは海水からの LiCl の分離を調べた。初期の source 相における金属イオンのモル分率は海水[モル分率; LiCl(0.005%), NaCl(86.1%), KCl(1.8%) MgCl₂(10.1%), CaCl₂(1.8%)]になった。ナトリウムイオンのモル分率はリチウムイオン(0.005%)のモル分率の15000倍である。驚くことに一回の輸送で receiving 相のリチウムイオンのモル分率は 0.005%から 2.7%に増加していた。対照的に receiving 相のナトリウムイオンのモル分率は減少し、source 相のほとんど半分であった。この receiving 相をもう一度、同じ操作で輸送すると LiCl がより高いモル分率(80%)で存在することが分かった。よって、この操作を数回繰り返すと純粋な塩化リチウムを得ることができる。

今後は金属イオンの対イオンの影響や金属イオンを取りこんだキャリアの構造などを調べ、キャリアとしての機能をより深く追究していくべきであろう。

<参考文献>

- 1) 仲川勤：膜のはたらき、共立出版 (1985)
- 2) 伊勢典男、田伏岩夫：機能性高分子、岩波書店 (1980)
- 3) Koji Araki, Sung-kil Lee and Joe Otsuki, J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1367-1372 (1966)
- 4) 化学大辞典、東京化学同人 (1989)
- 5) 中谷陽子：機能的な大環状化合物の合成と輸送用キャリアへの応用、1999年度修士論文

*現在投稿中文献