

平成21年 5月20日現在

研究種目： 基盤研究（C）  
 研究期間： 2007～2008  
 課題番号： 19550079  
 研究課題名（和文） 自己集積型錯体配位子による金属イオンの錯形成および溶媒抽出に関する研究  
 研究課題名（英文） Study of Complexation and Solvent Extraction of Metal Ions with Self-Assembled Complex Ligands  
 研究代表者  
 勝田 正一（KATSUTA SHOICHI）  
 千葉大学・大学院理学研究科・准教授  
 研究者番号： 40277273

研究成果の概要： 2,3-ジオキソピリジン（ $\text{pyO}_2^{2-}$ ）を架橋配位子とする7種類の大環状アレーン金属三核錯体（ $[(\text{arene})\text{M}(\text{pyO}_2)_3]$ ）を合成し、アルカリ金属ピクリン酸塩に対する溶媒抽出挙動を詳しく調べた。いずれも  $\text{Li}^+$  に対する抽出能が非常に高く、従来の  $\text{Li}^+$  選択性クラウンエーテルをはるかに凌ぐ  $\text{Li}^+$  抽出能と  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  選択能を有することを見いだした。また、これらの環状錯体の  $\text{Li}^+$  選択性を支配する因子として、アレーン配位子の立体効果が特に重要であることを明らかにした。さらに、これを用いることによって、人工海水から  $\text{Li}^+$  を選択的に抽出分離することに成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 複合化学・分析化学

キーワード： 分離, 溶媒抽出, リチウムイオン, 自己集積錯体, 有機金属, 多核錯体

## 1. 研究開始当初の背景

クラウンエーテルやカリックスアレーン等の大環状構造を持つ有機配位子は、分析化学的に重要なイオン認識試薬であり、これまでにその基礎と応用について膨大な研究がなされてきた。これらの化合物は有用である一方、その合成には多大な手間とコストを要するものが多い。近年、錯体化学の分野では、クラウンエーテル骨格の炭素原子の一部を金属原子に置き換えた大環状金属錯体が注目されている。これらの錯体には、原料とな

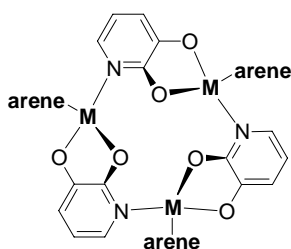
る金属塩と架橋配位子とを常温で混合するだけで自己集積的に生成するものが多く、比較的簡単に合成できるという利点がある。また、骨格中の金属元素の特性により、従来の有機配位子にはない新しい機能の発現も期待される。しかし、大環状金属錯体の配位子としての錯形成能や溶媒抽出能については、まだ未知の部分が多い。

申請者らは長年に渡りクラウンエーテル類の金属イオン錯形成能・溶媒抽出能の評価と解析を行い、これらのイオン認識能を支配

する因子について研究してきた。このような背景から、この新しいタイプの大環状配位子についてイオン認識能を詳しく解析し、その特徴を明らかにしたいと考えるに至った。

## 2. 研究の目的

図1のような12-クラウン-3型の大環状構造を有する一連の自己集積型錯体を合成し、アルカリ金属イオンに対する溶媒抽出能・錯形成能を定量的に解析する。得られた結果について、従来のクラウンエーテル類との比較および分子軌道法を利用した分子論的考察を行い、これらの錯体のイオノホアとしての特徴とそのイオン認識能を支配する因子を解明する。さらに、イオンの分離・分析試薬としての応用性についても検討する。



	(arene) M
1	( <i>p</i> -cymene) Ru
2	(1,2,3-trimethylbenzene) Ru
3	(1,3,5-trimethylbenzene) Ru
4	(1,3,5-triethylbenzene) Ru
5	(1,2,4,5-tetramethylbenzene) Ru
6	(hexamethylbenzene) Ru
7	(Cp*) Rh

図1 三核有機金属錯体の構造

## 3. 研究の方法

### (1) 環状錯体の合成

#### ①Ru 三核錯体 (1-6)

市販の[(*p*-cymene)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>と各種アレーンの混合物を窒素雰囲気下で24時間還流し、[(arene)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>を得た。これを2,3-dihydroxypyridine (py(OH)<sub>2</sub>), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と共に、常温のMeOH中、窒素雰囲気下で、1時間攪拌した。MeOHを留去した後、生成物をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で抽出した。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液を純水で数回洗った後、再び溶媒留去し、得られた固体を減圧下で乾燥させた。NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), MS, 元素分析, カールフィッシャー水分滴定により、生成物の同定と純度評価を行った。

#### ②Rh 三核錯体 (7)

市販の[Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Cp\* = pentamethylcyclopentadienyl) をpy(OH)<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と共に常温のMeOH中、窒素雰囲気下で、1時間攪拌した。以下Ru錯体の場合と同様の操作を行った。

### (2) 環状錯体の安定性の評価

環状錯体のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液を25°Cで水と振り混ぜ、有機相および水相の紫外可視吸収スペクトルの変化を測定した。

### (3) アルカリ金属塩の抽出

環状錯体のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液とアルカリ金属塩の水溶液を体積比1:1で振り混ぜた(25°C)。抽出後の有機相および水相のアルカリ金属濃度を原子吸光分析法により測定し、分配比*D*を求めた。

### (4) 人工海水からのLiの抽出分離

JIS K2510に従って人工海水を調製し、それにLiCl (0.5 ppm)を加えた。さらに、ピクリン酸ナトリウム (6×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>)を加えた後、**3** (5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>)のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液と体積比1:5で24時間振り混ぜた(25°C)。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>相を取り出し、これを同体積の純水と15分間振り混ぜた。この水洗操作を4回繰り返した後、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>相に含まれるLi, Na, K, Mg, Caを原子吸光法で定量した。

## 4. 研究成果

### (1) 環状錯体の合成

いずれの錯体も、原料の塩化物塩とpy(OH)<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とを、MeOH中、常温下で攪拌するという穏やかな条件で、自己集積的に生成された。収率は50-95%であった。三核錯体の生成は、FAB-MSによる分子イオンピークの検出やNMRスペクトルにより確認された。また、NMR, カールフィッシャー滴定, 元素分析の結果から、錯体の純度は91-98%であることがわかった(不純物はCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>と水)。なお、錯体**2, 3, 5**は当研究室で初めて合成されたものである。

### (2) 錯体の安定性

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/水二相系における錯体の安定性を、紫外可視吸収スペクトルの測定によって調べた。**1, 3, 4**はかなり安定であり、窒素ガス置換等の脱酸素処理を行わなくても48時間までの振り混ぜにおいて分解はほとんど認められなかった。また、これらの錯体は疎水性が非常に高く、水相への分配はほとんどなかった。**2**と**5**については、振り混ぜに伴って有機相(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>相)の吸光度が徐々に低下し、48時間後には振り混ぜ前の吸光度の80%まで低下した。**6**は非常に不安定で、48時間の振り混ぜ後に有機相の吸光度が20%まで低下した。

### (3) アルカリ金属塩の抽出

**3**によるLi<sup>+</sup>の抽出について、陰イオンの種類の影響を調べた(振り混ぜ24時間)。その結果、抽出性の序列は、ピクリン酸イオン > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>であった。これは一般的な

イオン対抽出において見られる傾向と一致している。以下の実験では、陰イオンとしてピクリン酸イオンを用いた。

各錯体による  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  のピクリン酸塩の抽出について、 $D$  の振り混ぜ時間依存性を調べた。その結果、抽出平衡に要する大凡の振り混ぜ時間は、**1** では 1 時間、**2** では 6 時間、**3** と **4** では 24 時間、**5** では 10 時間、**7** では 40 時間であった。なお、**6** は不安定であるために平衡の確認ができなかった。このように、これらの環状錯体による抽出速度は比較的遅く、また錯体の構造（特に arene 配位子の構造）によって大きく異なることがわかった。

抽出平衡の解析から、アルカリ金属イオン ( $\text{M}^+$ ) がピクリン酸イオン ( $\text{A}^-$ )、環状錯体 ( $\text{L}$ ) と共に、 $\text{M}^+ + \text{A}^- + \text{L}(\text{o}) \rightleftharpoons \text{M}^+\text{LA}^-(\text{o})$  (添字 o は有機相の化学種を表す) の反応によって抽出されることが明らかになった。更に、この平衡定数 ( $K_{\text{ex}} = [\text{M}^+\text{LA}^-(\text{o})] / [\text{M}^+][\text{L}(\text{o})][\text{A}^-]$ ) を算出した。結果を表 1 に示す。錯体型配位子についてその溶媒抽出能が平衡論的に評価されたのは、これが初めてである。

表 1 抽出平衡定数 ( $\log K_{\text{ex}}$ )

Complex	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$
<b>1</b>	5.72±0.13	4.50±0.03	2.88±0.04
<b>2</b>	6.72±0.20	4.41±0.08	—
<b>3</b>	5.86±0.03	2.63±0.03	—
<b>4</b>	5.52±0.03	2.45±0.01	—
<b>5</b>	6.05±0.05	2.84±0.01	—
<b>7</b>	4.79±0.07	2.70±0.06	2.69±0.05

$K_{\text{ex}}$  の値に示されているように、いずれの錯体も  $\text{Li}^+$  に対して高選択的である。また、 $\text{Li}/\text{Na}$  間の選択性を表す分離係数  $\text{SF} = K_{\text{ex}}(\text{Li})/K_{\text{ex}}(\text{Na})$  の値は、**1** ( $\text{SF} = 17$ )、**2** ( $\text{SF} = 200$ )、**3** ( $\text{SF} = 1700$ )、**4** ( $\text{SF} = 1200$ )、**5** ( $\text{SF} = 1600$ )、**7** ( $\text{SF} = 120$ ) であり、当研究室で初めて合成された **3** と **5** の  $\text{Li}^+$  選択性が特に優れていることがわかる。次に、**1-5** の  $\text{Ru}$  錯体について、 $\text{Ru}$  に結合する arene 配位子の構造が選択性に及ぼす影響を考察する。**1** と **5** は、その arene 配位子（それぞれ *p*-cymene および 1,2,4,5-tetramethylbenzene）が互いに異性体であるが、これらの  $\text{SF}$  値は大きく異なっている。また、**2** と **3** は、いずれも arene 配位子が trimethylbenzene であり、メチル基の位置が異なるのみであるが、 $\text{SF}$  値はやはり大きく異なっている。一方、**3** と **4** は、arene 配位子のアルキル基の位置は同じでその鎖長が異なっている（そ

れぞれ 1,3,5-trimethylbenzene および 1,3,5-triethylbenzene) が、これらの  $\text{SF}$  値の差は比較的小さい。以上のことから、arene 配位子のアルキル基の位置が、選択性に関わる特に重要な因子であると結論づけられる。

arene 配位子の構造の影響についてさらに詳しく検討するため、**1-5** の三核錯体の立体構造および電荷分布を、密度汎関数法により計算した。計算には、Gaussian03 プログラムの B3LYP 法を用い、基底関数は 6-31G\* ( $\text{C}, \text{H}, \text{N}, \text{O}$ ) および LANL2DZ ( $\text{Ru}, \text{Rh}$ ) を用いた。結果の例として、図 2 に **2, 3, 5** の真空中での最安定化構造を示す。

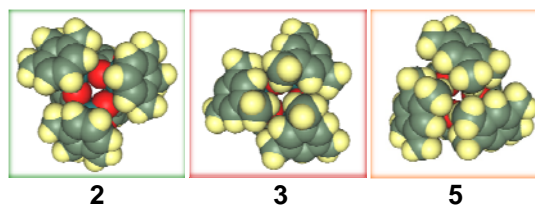


図 2 錯体の立体構造 (CPK モデル)

アルカリ金属イオンは三核錯体の中心の 3 つの酸素原子（図中で赤色で示した部分）によって捕捉されると考えられるが、その空孔半径と酸素原子の部分電荷 (Mulliken charge) はいずれの錯体でもほとんど等しく、有意の差は見られなかった。しかし、酸素原子に対する arene 配位子の立体効果には大きな差が見られた。 $\text{Li}^+$  抽出選択性の高い **3, 4, 5** の場合は、中心の酸素原子が arene 配位子のアルキル基によってほぼ完全に覆われている。これらの三核錯体は、サイズの小さい  $\text{Li}^+$  と錯形成した場合は、その構造にほとんど変化が生じないが、よりサイズの大きい  $\text{Na}^+$  と錯形成した場合には、 $\text{Na}^+$  と arene 配位子との立体的干渉により、三核錯体の構造にひずみが生じることがわかった。**1** と **2** の場合は、arene 配位子による酸素原子の遮蔽が不十分であるため、 $\text{Na}^+$  との錯形成における立体障害が小さい。以上のように、 $\text{Li}^+$  抽出選択性に及ぼす arene 配位子の効果は、三核錯体の中心の 3 つの酸素原子に対する立体効果によって説明できることがわかった。

また、三核錯体との比較対象として、市販の  $\text{Li}$  選択性クラウンエーテル 6,6-dibenzyl-14-crown-4 (DBz14C4) についても、同様の抽出実験を行った。その結果、 $\text{Li}^+$  および  $\text{Na}^+$  のピクリン酸塩に対する DBz14C4 の抽出平衡定数 ( $\log K_{\text{ex}}$ ) は、それぞれ、2.74±0.03 および 1.31±0.01 ( $\text{SF} = 27$ ) であった。この結果から、今回調べた三核錯体 (**1** を除く) が、DBz14C4 に比べて、 $\text{Li}^+$  に対する抽出能 ( $K_{\text{ex}}$ ) と抽出選択能 ( $\text{SF}$ ) のいずれにおいても著しく優れていることが明示された。これは上記のような arene 配位子の立体効果に

加え、三核錯体の構造の剛直性に起因するものと推測される。

#### (4) 人工海水からの Li の抽出分離

Li<sup>+</sup>選択性イオノホアの応用として、海水からの Li<sup>+</sup>の分離は重要なテーマである。そこで、今回合成した三核錯体の中で Li<sup>+</sup>抽出能および Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>選択能が最も高かった **3** を用いて、人工海水からの Li<sup>+</sup>の抽出分離を試みた。**3** は非常に優れた Li<sup>+</sup>抽出選択能をもつが、海水中には物質量比で Li<sup>+</sup>の約 2 万倍量もの Na<sup>+</sup>が共存するため、**3** によって海水から Li<sup>+</sup>を定量的に抽出しようとする と Li<sup>+</sup>の 25 倍量の Na<sup>+</sup>が共抽出されてしまった。次に、抽出後の有機相を同体積の純水と振り混ぜ、逆抽出による分離が可能かどうかを検討した。その結果、15 分間の振り混ぜによって、Li<sup>+</sup>はほとんど逆抽出されないが、Na<sup>+</sup>はほぼ定量的に逆抽出されることがわかった。これは、有機相中の環状錯体とその空孔内に取り込んだ Li<sup>+</sup>を容易に脱離しないためである。この逆抽出操作の回数と有機相中の Li<sup>+</sup>濃度および Na<sup>+</sup>濃度との関係を図 3 に示す。逆抽出を繰り返すことによって Na<sup>+</sup>の濃度は減少し、4 回目の逆抽出後には、有機相の Li/Na 物質量比を 6 まで高めることができた。また、Na<sup>+</sup>以外の海水の主要成分である Mg<sup>2+</sup>と Ca<sup>2+</sup>は、初めの人工海水からの抽出の段階で、全く抽出されないことが確認された。このように簡単な溶媒抽出法のみによって海水からの Li<sup>+</sup>の高選択的分離に成功したのは、本研究が初めてであると考えられる。今後の課題は、有機相から Li<sup>+</sup>を効率的に回収することであり、現在その検討を行っている。

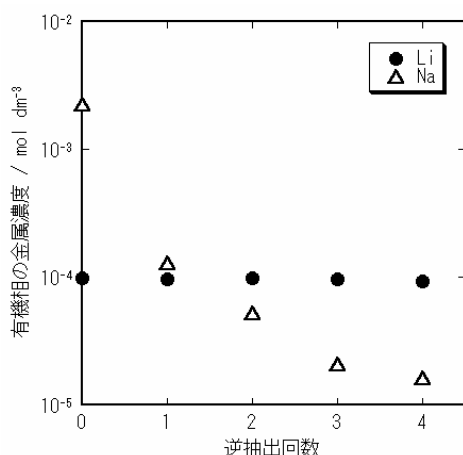


図 3 逆抽出による Li と Na の分離

#### (5) 今後の展望

本研究で調べた大環状三核錯体は、Li<sup>+</sup>選択性に非常に優れているが、Li<sup>+</sup>との反応速度が遅いことがセンサー等への応用を困難にしている。しかし、反応速度や選択性は arene

配位子の構造に大きく依存することがわかっており、またこの部分を置換・修飾することは比較的容易であるため、今後より速い反応速度と優れた選択性を併せ持つ錯体を合成することが可能であると考えている。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① S. Katsuta, T. Imoto, Y. Kudo, and Y. Takeda, 「Selective extraction of lithium with a macrocyclic trinuclear complex of (1,3,5-trimethylbenzene)ruthenium(II) bridged by 2,3-dioxypyridine」, *Analytical Sciences*, 24 巻 (10 号), 1215–1217 頁 (2008 年), 査読有.

② S. Katsuta, Y. Iwabe, Y. Kato, Y. Kudo, and Y. Takeda, 「Extraction properties for alkali metal picrates of macrocyclic trinuclear (p-cymene)ruthenium(II) and (pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III) complexes」, *Inorganica Chimica Acta*, 361 巻 (1 号), 103–108 頁 (2008 年), 査読有.

[学会発表] (計 3 件)

① 勝田正一 (代表), 「2,3-ジオキソピリジン を架橋配位子とする大環状アレーンルテニウム(II)三核錯体のリチウムイオン抽出選択能: アレーン配位子の構造の影響」, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉大学, 2009 年 3 月 27 日, 日本大学.

② 勝田正一 (代表), 「大環状三核有機金属錯体によるリチウムイオンの選択的抽出」, *Separation Sciences 2007*, 千葉大学, 2007 年 11 月 28 日, 千葉大学.

③ 勝田正一 (代表), 「1,3,5-トリメチルベンゼンルテニウム三核錯体によるアルカリ金属ピクリン酸塩の溶媒抽出」, 日本分析化学会第 56 年会, 2007 年 9 月 19 日, 徳島大学.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

勝田 正一 (KATSUTA SHOICHI)  
千葉大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 40277273

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

武田 裕行 (TAKEDA YASUYUKI)  
千葉大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号: 30111412  
工藤 義広 (KUDO YOSHIHIRO)  
千葉大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 00195463