

リチウム膜輸送剤に関するリチウム選択性の理論的検討

(お茶大院・人間文化) 朱 振霞, 鷹野 景子, 小川 昭二郎

【背景】 二次電池などによく使われているリチウムを得るために、LiCl からのアルカリ金属の分離が必要となる。液膜システムは有効な分離方法の一つで、液膜の両側に濃度の違いで生じた化学ポテンシャルの差で輸送をコントロールする。優れた膜輸送剤の条件として、輸送速度が速いこと(結合の強さなどに関係する)と目的金属イオンへの高い選択性が要求される。

最近、リチウムカチオンとの選択的な錯形成を利用したリチウムの新しい膜輸送剤が幾つか報告された。例えば、ピピリジンを含む環状配位子や、ONNO 型、NN 型、NNNN 型、ONN 型の非環状配位子について、選択的にリチウムと錯形成すること、ON 型非環状配位子について、リチウムを取り込む能力があるという報告がある^[1]。

本研究では、一連の膜輸送剤(配位子)及びその Li, Na, K 錯体の幾何学構造およびリチウム錯形成について、ab initio 分子軌道法により考察した。錯形成の特徴や、配位空間の大きさとリチウム選択性との相関を明らかにすることにより、有効なリチウム膜輸送剤の分子設計に対する指針を与えることを目的とする。

【計算の対象と方法】 計算対象とした分子の構造式を Chart 1 に示した。ab initio 分子軌道法(RHF/6-31G*)による構造最適化計算及び振動解析計算を行った。使用プログラムは Gaussian98 である。

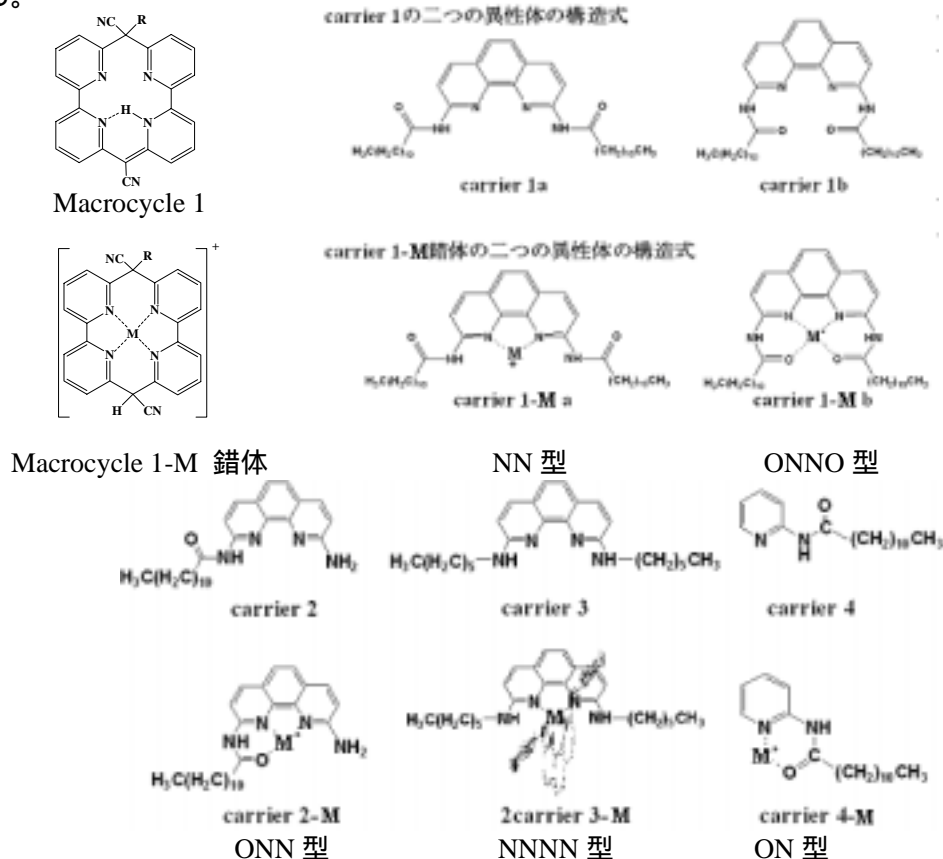


Chart 1 膜輸送剤(配位子)及びその金属錯体の構造式、M=Li, Na, K

【結果と考察】 配位子及びその金属錯体の最適化構造を比較した。金属イオンとの錯形成において、リチウムが配位子の芳香環平面内に位置するのに対して、ナトリウム、カリウムとイオン半径が大きくなっていくにつれて、芳香環平面からのずれが大きくなる傾向が見られた。

金属錯体の錯形成エネルギーを計算結果から算出した(Table 1)。NNNN 型配位子(Carrier 3)の場合、Li が 2 分子の Carrier 3 に囲まれているためにリチウムイオンを離しにくいと考えられ、

輸送剤としては適しないことを示唆しているが、その錯形成エネルギーが最も大きいことは輸送速度が速い実験事実と対応している。ONNO 型配位子 (carrier 1) のリチウム錯形成エネルギーは 2 番目に大きいことから、錯形成すると安定になることが分かり、輸送速度が比較的速く、膜輸送に優れた配位子であることを示している。

リチウムイオンと他の金属イオン(Na^+ 、 K^+)の錯形成エネルギーを比較することにより、リチウムへの選択性について考察する。Macrocycle 1、NN 型、ONNO 型、ONN 型配位子において、 Na^+ 、 K^+ に比べてリチウムの錯形成エネルギーが大きいこと(Table 1)はリチウムの錯形成が有利であることを意味している。一方 ON 型(carrier 4)では Na^+ との錯形成エネルギーが最も大きく、Li への選択性は低いことがわかった。carrier-4 は、ピリジン環の窒素原子と側鎖のカルボニル酸素原子を配位原子としてもち、配位子としての構造のやわらかさをもつことが推測される。このことが、他の配位子と異なる特徴を持つ要因であろうという観点から、現在比較考察を行っている。

配位空間の大きさとリチウム選択性の関係を検討するために、Macrocycle 1、carrier 1b、carrier 3 について、錯形成後にできた配位空間 (cavity) の半径から、イオン半径(Li : 0.68 , Na : 0.97 , K : 1.33)を差し引くことにより、空間的余裕を見積もった。Li 錯体 : 1.14 ~ 1.33 、Na 錯体は 1.01 ~ 1.25 、K 錯体は 0.67 ~ 1.01 となった。リチウム、ナトリウム、カリウムの順に空間的余裕が小さくなって、ナトリウム、カリウムが cavity の中央でなく、配位子の平面からずれたところに位置することを余儀なくされると説明できる。

Table 1 膜輸送剤 (配位子) 及びその金属錯体の錯形成エネルギーと幾何学構造の特徴

輸送剤分子 (配位子)	アルカリ 金属イオン	錯形成エネルギー (kcal/mol)	錯形成エネルギーの差 (kcal/mol)	cavity の 平均半径/	M-N(O)の平均 結合距離/
Macrocycle 1	Li^+	106.6		1.95	2.10
	Na^+	78.2	28.4	1.98	2.47
	K^+	49.9	56.7	2.00	2.96
NN 型 Carrier 1a	Li^+	71.3			1.95
	Na^+	46.8	24.5		2.33
	K^+	29.3	42.0		2.78
ONNO 型 Carrier 1b	Li^+	139.9		2.01	2.03
	Na^+	107.9	32.0	2.22	2.29
	K^+	75.8	64.1	2.34	2.74
ONN 型 Carrier 2	Li^+	104.6		1.97	1.97
	Na^+	74.0	30.6	2.18	2.30
	K^+	49.3	55.3	2.24	2.77
NNNN 型 Carrier 3	Li^+	143.9		1.82	2.06
	Na^+				
	K^+				
ON 型 Carrier 4	Li^+	77.3			1.90
	Na^+	101.5	-24.2		2.26
	K^+	34.1	43.2		2.69

[1] 森田淳子、博士学位論文、お茶の水女子大学 (2002)