

助成番号 0803

自己集積錯体によるリチウムイオンの高選択的分離

勝田 正一, 武田 裕行

千葉大学大学院理学研究科

概要 近年、新しい分子認識試薬として大環状構造を有する金属錯体が注目されている。このような大環状金属錯体の多くは自己集積的に生成するため、従来のクラウンエーテル等の大環状有機化合物に比べて比較的簡単に合成できるという利点がある。しかし、その金属イオン抽出剤としての能力はほとんど知られていない。本研究では 2,3-ジオキシピリジンを架橋配位子とする 6 種類の大環状アレーン-ルテニウム三核錯体 $[(\text{arene})\text{Ru}(\text{pyO}_2)]_3$; arene = *p*-シメン (1), 1,2,3-トリメチルベンゼン (2), 1,3,5-トリメチルベンゼン (3), 1,3,5-トリエチルベンゼン (4), 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン (5), ヘキサメチルベンゼン (6) を合成し、アルカリ金属イオンに対する抽出挙動を調べた。

2, 3, 5 は本研究で初めて合成された錯体であるが、いずれも原料の $[(\text{arene})\text{RuCl}_2]_2$ と 2,3-ジヒドロキシピリジンから自己集積的に生成し、高い収率で得ることができた。初めに 3 を抽出剤として用い、水からの Li^+ の抽出について、陰イオン(ピクリン酸イオン, 過塩素酸イオン, 硝酸イオン, 塩化物イオン)および抽出溶媒(ジクロロメタン, クロロホルム, トルエン)の影響を検討したところ、ピクリン酸イオンとジクロロメタンを用いたときに最も高い抽出率が得られた。また、ジクロロメタン-水系において、1~5 は比較的安定であったが、6 は 48 時間までに大部分が分解した。そこで、1~5 のジクロロメタン溶液によるアルカリ金属ピクリン酸塩の抽出について詳しく調べた。いずれの錯体も Li^+ に対して選択性を示したが、その抽出速度はかなり遅く、例えば 3 と 4 では平衡到達までに 24 時間以上の振り混ぜが必要であった。平衡解析により、抽出化学種がアルカリ金属イオン(M^+)、環状錯体(L)、ピクリン酸イオン(A^-)からなる三元体 ML^+A^- であることを明らかにし、抽出平衡定数を決定した。2~5 の Li^+/Na^+ 選択性は市販の Li^+ 選択性クラウンエーテル(6,6-dibenzyl-14-crown-4)よりも著しく優れており、これらの錯体の中では 3 が最も高い選択性を示した(Li^+/Na^+ 分離係数=1700)。また、分子軌道計算による考察から、これらの環状錯体の高い抽出選択能は、錯体中心の三つの酸素原子とアルカリ金属イオンとの結合に対するアレーン配位子の立体障害に起因することが明らかになった。さらに、3 を用いて人工海水からの Li^+ の抽出分離を試みた。3 によって海水からジクロロメタンへ Li^+ を定量的に抽出しようとすると同量の Na^+ が共抽出されるが、抽出液を水と短時間振り混ぜることによって、 Na^+ が選択的に水相へ除かれた。このように簡単な溶媒抽出法によって、海水から Li^+ を高選択的に分離することができた。

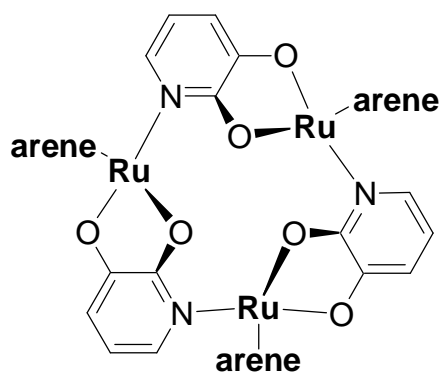
1. 研究目的

クラウンエーテルやカリックスアレーン等の大環状化合物は分析化学的に重要な分子認識試薬であり、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新しい分子認識試薬とし

て注目されている^[1]。これらの金属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も多く、比較的容易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性質により、従来の大環状化合物にはない新しい機能の発現も期待される。しかし、このような大環状金属錯体の金属イオン抽出剤としての能力は、まだほとんど知られていない。著者らはこれまでクラウンエーテル類のアルカリ金属イオン等に対す

る錯形成および溶媒抽出挙動について研究してきた。このような背景から、この新しい錯体型の大環状化合物について金属イオン抽出能を詳しく解析し、その特徴を明らかにしたいと考えるに至った。

本研究で注目したのは、12-クラウン-3 型の環状構造を有する三核有機ルテニウム錯体である (Fig. 1)。2,3-ジオキソピリジン を架橋配位子として三つのアレーン-Ru 有機金属ユニットが連なり、環を構成している。このタイプの錯体は Severin ら^[2,5] によって初めて見いだされ、その中心の三つの酸素原子によって Na⁺ や Li⁺ を選択的に取り込むことが報告されている。また、これらは無電荷の錯体であるため、非極性な有機溶媒にもよく溶け、クラウンエーテル類と同様に金属イオン抽出剤としての応用も期待できる。そこで本研究では、Fig. 1 に示すような一連の三核有機ルテニウム錯体 1~6 (1, 4, 6 は Severin らが報告した錯体、2, 3, 5 は本研究で初めて合成された錯体) について、その化学的安定性を評価すると共に、アルカリ金属イオンに対する溶媒抽出能を平衡論的に評価した。得られた結果を従来のクラウンエーテルと比較し、これらの金属錯体の配位子としての特徴を明らかにした。また、分子軌道計算によって錯体の構造やその抽出選択能を支配する因子について考察した。さらに、海水からのリチウムイオン分離への応用も検討した。



No.	arene
1	<i>p</i> -cymene
2	1,2,3-trimethylbenzene
3	1,3,5-trimethylbenzene
4	1,3,5-triethylbenzene
5	1,2,4,5-tetramethylbenzene
6	hexamethylbenzene

Fig. 1. Structural formulas of trinuclear organometallic complexes

2. 研究方法

2.1 試薬および装置

ジクロロ (*p*-シメン)ルテニウム(II)ダイマー (Aldrich, 純度 98% 以上)、ジクロロ(ヘキサメチルベンゼン)ルテニウム(II)ダイマー (東京化成, 純度 95% 以上)、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン (Acros, 純度 99%)、6,6-ジベンジル-14-クラウン-4 (同仁化学, 純度 98% 以上) は、それぞれ市販品をそのまま用いた。2,3-ジヒドロキシピリジンは、東京化成の一級試薬を2回 150°C で真空昇華することにより精製した。1,2,3-トリメチルベンゼン (Aldrich, 純度 90%)、1,3,5-トリメチルベンゼン (東京化成, 一級)、1,3,5-トリエチルベンゼン (東京化成, 一級) は、市販品を蒸留した。アルカリ金属ピクリン酸塩の水溶液は、対応するアルカリ金属水酸化物の水溶液をピクリン酸水溶液中で中和することによって調製した。水は蒸留したのち Milli-Q Labo システム (Millipore) を用いてさらに脱イオン化したものを用いた。他の試薬は全て市販の特級品をそのまま用いた。また、金属イオンの定量には、日立 Z-6100 偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いた。

2.2 環状錯体の合成

合成実験は全て窒素雰囲気下で行い、溶媒は超音波で脱気したものを用いた。錯体 1, 4, 6 は文献^[2,3]の方法に従って合成した。錯体 2, 3, 5 の場合は、ジクロロ (*p*-シメン)ルテニウム(II)ダイマーと各アレーン (それぞれ 1,2,3-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン) との混合物を 24 時間還流し、ジクロロ (アレーン)ルテニウム(II)ダイマーを得た。この塩 (3 mmol) を 2,3-ジヒドロキシピリジン (6 mmol)、炭酸セシウム (15 mmol) と共にメタノール (120 cm³) 中に加え、これを常温で 1 時間攪拌した。メタノールを減圧留去した後、残留物から目的の錯体をジクロロメタンで抽出した。抽出液を水で洗浄した後、溶媒のジクロロメタンを留去し、減圧下で乾燥させた。NMR (¹H, ¹³C)、質量分析 (FAB-MS)、元素分析 (C, H, N)、カールフィッシャー水分滴定により、生成物の同定および純度決定を行った。

2.3 環状錯体の安定性の評価

環状錯体 (濃度 3 × 10⁻³ mol dm⁻³) のジクロロメタン溶液を同体積の水と共にテフロン製の栓付遠沈管に入れ、25 ± 0.2°C の恒温ボックス中で、振とう機 (250 strokes/min) を用いて一定時間振り混ぜた。遠心分離 (3,000 rpm) によ

て有機相と水相を完全に分離した後、両相の紫外可視吸収スペクトルを測定した。この実験および以降の抽出実験では、窒素置換や溶媒の脱気は行わなかった。

2.4 アルカリ金属塩の抽出

環状錯体(濃度 $6 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)を有機溶媒に溶かし、同体積のアルカリ金属塩($1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)の水溶液と共に、上記 2.3 と同様にして一定時間振り混ぜた。ここで、アルカリ金属塩には、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の塩化物塩、硝酸塩、過塩素酸塩、またはピクリン酸塩を用い、有機溶媒には、ジクロロメタン、クロロホルム、またはトルエンを用いた。遠心分離後、水相のアルカリ金属濃度を原子吸光分析法によって測定した。また、有機相の一部をテフロン製のビーカーに取り出し、少量の濃塩酸または濃硝酸を加えて加熱することにより、錯体を分解した。減圧下で蒸発乾固した後、残留物を 0.05 mol dm^{-3} 塩酸に再溶解し、アルカリ金属濃度を原子吸光分析法で測定した。アルカリ金属の分配比 D を有機相/水相の濃度比として求めた。また、両相からのアルカリ金属の回収率が常に定量的であることを確認した。

2.5 人工海水からのリチウムの抽出

JIS K2510^[6] に従って人工海水を調製し、それに塩化リチウムを濃度が 0.2 ppm となるように加えた。さらに、ピクリン酸ナトリウム(濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)を加えた後、**3**(濃度 $6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)のジクロロメタン溶液と体積比 1:5 で 24 時間振り混ぜた。遠心分離後、有機相を取り出し、これを同体積の水と 15 分間振り混ぜた。この逆抽出操作を 4 回繰り返した。各抽出操作後の有機相および水相に含まれる Li および Na の濃度を、2.4 と同様にして原子吸光分析法で定量した。

3. 研究結果と考察

3.1 環状錯体の合成

新規錯体である **2**、**3**、**5** は、既に報告されている **1**、**4**、**6** と同様に、原料のジクロロ(アレーン)ルテニウム(II)ダイマーと架橋配位子(2,3-ジヒドロキシピリジン)から常温の穏やかな条件で自己集積的に生成し、60~90% の高収率で得られた。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、錯体の純度は 91~98% であり、不純物の大部分はジクロロメタンと水であることが示された。

3.2 錯体の安定性

ジクロロメタン-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** は有機金属錯体としては非常に安定であり、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事実上分解が認められなかった。また、これらの錯体は疎水性が非常に高く、有機相(ジクロロメタン相)から水相への分配はほとんど見られなかった。**2** と **5** の場合は、有機相の吸光度が水との振り混ぜによって少しずつ低下し、48 時間振り混ぜ後の吸光度は振り混ぜ前の約 80% であった。**6** はかなり不安定で、48 時間の振り混ぜ後に吸光度が初めの 20% まで低下した。**6** のようにアレーン上のアルキル置換基の数が多いと、三核構造をとったときに隣接するアレーン間に立体障害が生じ、不安定化するものと考えられる。

3.3 アルカリ金属塩の抽出

錯体 **3** による Li 塩の抽出について、陰イオンおよび溶媒の影響を調べた(振り混ぜ 24 時間)。この実験で、**3** の初濃度は一定としたが、 Li 塩の初濃度は Li^+ の抽出量を精度よく測定するためその分配比の大きさに応じて変化させた。結果を **Table 1** に示す。

分配比 D の大きさと塩の初濃度を考慮すると、抽出能の陰イオン依存性は、ピクリン酸イオン \gg 過塩素酸イオン $>$ 硝酸イオン \gg 塩化物イオンである。これは一般的なイオン対抽出系で見られる傾向と一致している。また、溶媒依存性については、陰イオンがピクリン酸イオンの場合は、ジクロロメタン $>$ クロロホルム $>$ トルエンの順、他の陰イオンの場合は、トルエン $>$ ジクロロメタン $>$ クロロホルムの順であった。以降の抽出実験では、陰イオンとしてピクリン酸イオン、溶媒としてジクロロメタンを用いた。

各錯体による Li^+ 、 Na^+ 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、抽出平衡に要するおおよその振り混ぜ時間は、**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、またアレーン配位子の構造によって抽出速度が大きく異なることがわかった。

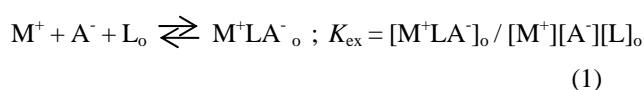
次に抽出平衡の解析を行った。アルカリ金属イオン(M^+)が陰イオン(A^-)および環状錯体(L)と共に、以下の反応

Table 1. Dependence of the distribution ratio of lithium salt with **3** on the anion and the extracting solvent

Anion	log <i>D</i>		
	Solvent = Dichloromethane	Chloroform	Toluene
Picrate	-0.056	-0.116	-0.159
Chloride	-2.812	-3.038	-2.043
Perchlorate	-1.878	-2.438	-1.495
Nitrate	-2.186	-2.653	-1.612

Initial concentration of lithium salt: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ for picrate; $9.8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ for perchlorate and nitrate; $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ for chloride. Initial concentration of **3**: $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

によって抽出されると考える。



ここで添え字 *o* は有機相の化学種、添え字のないものは水相の化学種を表す。 M^+LA^- は錯イオン ML^+ と陰イオン A^- とのイオン対、 K_{ex} は抽出平衡定数である。アルカリ金属イオンの分配比 *D* が近似的に $[M^+LA^-]_o/[M^+]$ に等しいとみなせるとき、(1) 式から以下の式が導かれる。

$$\log(D/[A^-]) = \log K_{ex} + \log [L]_o \quad (2)$$

Fig. 2 に、錯体 **3** について得られた $\log(D/[A^-])$ vs. $\log [L]_o$ プロットを示す。ここで、 $[L]_o$ および $[A^-]$ の値は、 $[M^+LA^-]_o$ の実測値を用いて、 $[L]_o = [L]_{i,o} - [M^+LA^-]_o$ 、 $[A^-] = [A^-]_i - [M^+LA^-]_o$ として算出した(添え字 *i* は初濃度を表す)。(2) 式から予想されるように、 $\log(D/[A^-])$ と $\log [L]_o$ の間に傾き 1 の直線関係が見られる。これは他の錯体(不安定な **6** を除く)の場合も同様であった。(2) 式に基づいて決定された K_{ex} の値を **Table 2** に示す。

K_{ex} の値に示されているように、いずれの錯体も Li^+ に対して選択的である。また、 Li/Na 間の選択性を表す分離係数 $SF = K_{ex}(Li)/K_{ex}(Na)$ の値は、各錯体についてそれぞれ 17(1)、200(2)、1700(3)、1200(4)、1600(5)であり、**3** および **5** の Li^+ 選択性が特に優れていることがわかる。次に、1~5 の Ru 錯体について、Ru に結合するアレーン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、そのアレーン配位子(それぞれ *p*-シメンおよび 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン)が互いに異性体であるが、これらの SF 値は大きく異なっている。また、2 と 3 は、いずれもアレ

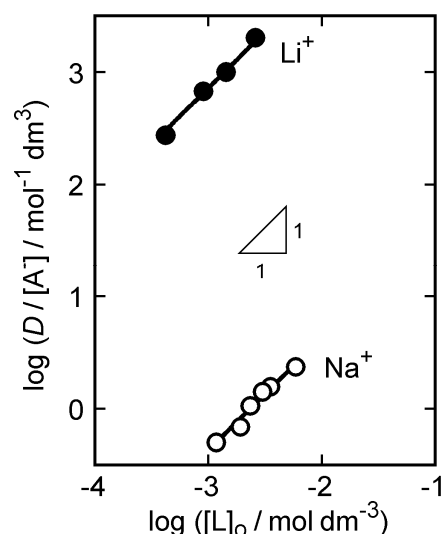


Fig. 2. Plots of $\log(D/[A^-])$ vs. $\log [L]_o$ for the extraction system of alkali metal picrates with **3** in dichloromethane at 25 °C

Table 2. Equilibrium constants for the extraction of alkali metal picrates with neutral macrocyclic complexes in dichloromethane at 25 °C

Complex	Li^+	Na^+	K^+
1 ⁷⁾	5.72 ± 0.13	4.50 ± 0.03	2.88 ± 0.04
2	6.72 ± 0.20	4.41 ± 0.08	—
3 ⁸⁾	5.86 ± 0.03	2.63 ± 0.03	—
4	5.52 ± 0.03	2.45 ± 0.01	—
5	6.05 ± 0.05	2.84 ± 0.01	—

ーン配位子がトリメチルベンゼンであり、構造的にはメチル基の位置が異なるのみであるが、SF 値はやはり大きく

異なっている。一方、**3**と**4**は、アレーン配位子のアルキル基の位置は同じ(1,3,5-位)で、その鎖長が異なっているが、これらの SF 値の差は比較的小さい。以上のことから、アレーン配位子のアルキル置換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。

アレーン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、錯体 **1**、**2**、**3**、**5** の真空中における最安定構造を Gaussian 03 プログラム^[9] の密度汎関数法(B3LYP法)^[10,11] を用いて計算した。基底関数には、3-21G*(C, H, N, O)と LANL2DZ(Ru, Rh)^[12] を用いた。また、得られた最安定構造に対して Mulliken の電荷分布解析^[13] を行った(この計算では C, H, N, O 原子に対して 6-31G* 基底を用いた)。Fig. 3 に、**2**、**3**、**5** の最安定構造を空間充填モデルで示す。

アルカリ金属イオンは環状錯体の中心の三つの酸素原子(Fig. 3 の赤色で示された部分)によって捕捉されると考えられるが^[2,4]、その空孔半径と酸素原子の部分電荷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、酸素原子を取り囲むアレーン配位子の立体効果には大きな差が見られた。Li⁺ 抽出選択性の高い**3**と**5** の場合は、中心の酸素原子がアレーン配位子のアルキル基によってほぼ完全に覆われている。**3** の Li⁺ 錯体および Na⁺ 錯体についても最安定構造を計算したところ、**3** が Li⁺ と錯形成した場合はその立体構造にほとんど変化を生じないが、よりサイズの大きい Na⁺ と錯形成した場合には、酸素原子上での Na⁺ とアレーン配位子の立体的干渉により、**3** 自身の構造にひずみが生じることがわかった。一方、**1**と**2** の場合は、アレーン配位子による酸素原子の遮蔽が不十分であるため、Na⁺ との錯形成における立体障

害が小さいと考えられる。また、アレーン配位子による酸素原子の遮蔽が大きい錯体ほど抽出速度が遅いという傾向も見られる。以上のように、Li⁺ 抽出選択性や抽出速度に及ぼすアレーン配位子の効果は、環状錯体の中心の三つの酸素原子に対する立体効果によって説明できる。

また、環状錯体との比較対象として、市販の Li 選択性クラウンエーテルである 6,6-ジベンジル-14-クラウン-4^[14] についても、同様の抽出実験を行った。その結果、Li⁺ および Na⁺ のピクリン酸塩に対するジベンジル-14-クラウン-4 の抽出平衡定数は、対数値でそれぞれ 2.74 ± 0.03 および 1.31 ± 0.01 (SF = 27) であった。この結果から、今回調べた環状錯体(**1** を除く)は、Li⁺ に対する抽出能(K_{ex})と抽出選択能(SF)のいずれにおいても、ジベンジル-14-クラウン-4 に比べて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アレーン配位子の立体効果に加え、錯体構造の剛直性に起因していると推測される。

3.4 人工海水からのリチウムの抽出分離

上記のように、今回調べた錯体の中では、本研究で新規合成した**3**と**5**が Li⁺ 抽出能および抽出選択能において特に優れている。また、**3**と**5**では、**3**のほうが錯体の安定性が高い。そこで、**3**を用いて人工海水からの Li⁺ の抽出分離を試みることにした。**3**は SF 値が 1700 という非常に優れた Li⁺/Na⁺ 選択性をもつが、海水には Li⁺ の約 2 万倍(物質質量比)の Na⁺ が存在するため、**3**によって Li⁺ が定量的に抽出される条件では、Li⁺ の 25 倍量もの Na⁺ が共抽出された。次に、抽出後の有機相を同体積の純水と振り混ぜ、選択的な逆抽出が可能かどうかを検討した。

その結果、純水との 15 分間の振り混ぜによって、Li⁺ はほとんど逆抽出されないが、Na⁺ はほぼ定量的に逆抽出

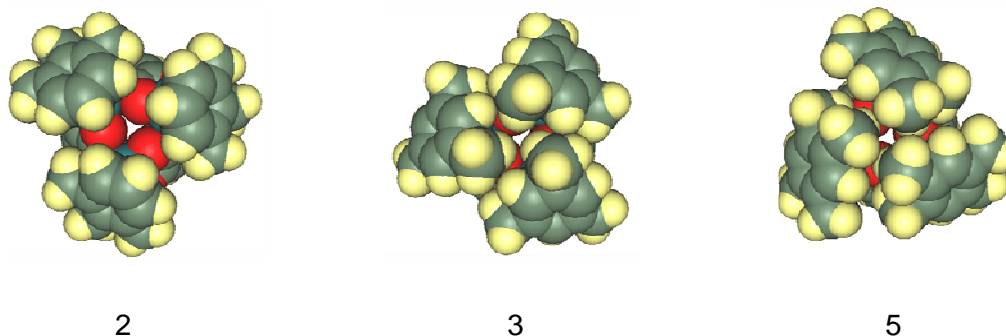


Fig. 3. CPK representations of molecular structures of **2**, **3**, and **5** from DFT calculations

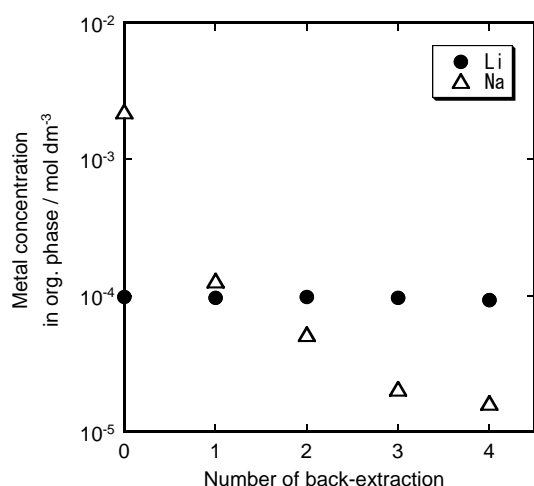


Fig. 4. Effect of back-extraction with water for separation of Li^+ from Na^+

されることが見いだされた。これは、有機相中の環状錯体はその空孔内に取り込んだ Li^+ を容易に脱離しないためと考えられる。この逆抽出操作の回数と有機相中の Li^+ および Na^+ 濃度との関係を **Fig. 4** に示す。逆抽出を繰り返すにつれて有機相中の Na^+ の濃度は減少し、4 回目の逆抽出後には、有機相の Li/Na 物質比を 6 まで高めることができた。また、 Na^+ 以外の海水の主要陽イオン成分である Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ は、初めの人工海水からの溶媒抽出の段階で、全く有機相に抽出されないことが確認された。現在さらに、有機相から Li^+ を効率的に回収する方法について検討を行っている。

4. 今後の課題

本研究で調べた大環状ルテニウム三核錯体は Li^+ 選択性に非常に優れているが、 Li^+ との反応速度が遅いため、センサー等の分析法への応用は困難であると予想される。また、錯体内に取り込まれた Li^+ を脱離することが容易でないため、 Li^+ の分離が目的である場合も、その回収が難しいという問題がある。しかし、本研究で示されたように、反応速度や選択性を支配する最も重要な因子はアレーン配位子の構造であり、またこれを置換・修飾すること

は比較的容易であるため、上記の問題は克服可能であると考えている。実際、その後の研究において、著者らは 3 よりも速い反応速度とより優れた選択性を併せ持つ新しい環状錯体の合成に成功している。このような金属錯体型の大環状配位子は、次世代の分子認識化合物としてさらなる発展が期待される。

文献

- 1) V.L. Pecoraro, A.J. Stemmler, B.R. Gibney, J.J. Bodwin, H. Wang, J.W. Kampf, A. Barwinski, *Metallacrowns: a new class of molecular recognition agents*, in: K.D. Karlin (Ed.), *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 45, Wiley Interscience, New York, 1997, p. 83.
- 2) H. Piotrowski, K. Polborn, G. Hilt, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 2699.
- 3) H. Piotrowski, G. Hilt, A. Schulz, P. Mayer, K. Polborn, K. Severin, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 3196.
- 4) K. Severin, *Coord. Chem. Rev.* 245 (2003) 3.
- 5) H. Piotrowski, K. Severin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99 (2002) 4997.
- 6) Japanese Standards Association, *Lubricants -Determination of Rust-Preventing Characteristics*, JIS K 2510: 1998, Tokyo 1998, p. 8.
- 7) S. Katsuta, Y. Iwabe, Y. Kato, Y. Kudo, Y. Takeda, *Inorg. Chim. Acta.* 361 (2008) 103.
- 8) S. Katsuta, T. Imoto, Y. Kudo, Y. Takeda, *Anal. Sci.* 24 (2008) 1215.
- 9) M. J. Frisch *et al.*, GAUSSIAN-03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 10) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- 11) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- 12) P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- 13) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- 14) K. Kimura, H. Yano, S. Kitazawa, T. Shono, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1986) 1945.

No. 0803

Selective Separation of Lithium Ion by Self-Assembled Complexes

Shoichi Katsuta, Yasuyuki Takeda

Graduate School of Science, Chiba University

Summary

In recent years, macrocyclic metal complexes have attracted increasing attention as a new class of molecular recognition agents. The complexes are often self-assembly formed and can be more easily synthesized than conventional organic macrocycles. However, little is known about their ability to extract metal ions. In this study, six kinds of macrocyclic arene-ruthenium trinuclear complexes bridged by 2,3-dioxypyridine ($[(\text{arene})\text{Ru}(\text{pyO}_2)]_3$; arene = *p*-cymene (1), 1,2,3-trimethylbenzene (2), 1,3,5-trimethylbenzene (3), 1,3,5-triethylbenzene (4), 1,2,4,5-tetramethylbenzene (5), hexamethylbenzene (6)) were synthesized and their extraction behavior for alkali metal ions was studied.

The complexes 2, 3, and 5, first synthesized in this study, were all self-assembly formed from $[(\text{arene})\text{RuCl}_2]_2$ and 2,3-dihydroxypyridine and obtained in high yield. Several counter anions (picrate, perchlorate, nitrate, and chloride) and solvents (dichloromethane, chloroform, and toluene) were examined for the extraction of Li^+ with 3; the highest extractability was observed when using picrate and dichloromethane. In the dichloromethane–water system, the complexes 1–5 were sufficiently stable, whereas 90% of 6 decomposed after 48 h of shaking. Therefore, the extractions of alkali metal picrates with dichloromethane solutions of 1–5 were investigated in detail. All the complexes exhibited high selectivity toward Li^+ . The extraction rate was fairly slow; for example, a shaking time of more than 24 h was required to attain equilibrium for 3 and 4. From equilibrium analysis, the extracted species were found to be ML^+A^- complexes (M^+ = alkali metal ion; L = macrocyclic complex; A^- = picrate ion), and the extraction equilibrium constants were determined. The Li^+/Na^+ selectivities of 2–5 were higher than that of a commercially available Li^+ -selective crown ether, 6,6-dibenzyl-14-crown-4, and the highest selectivity was found for 3 (Li^+/Na^+ separation factor = 1700). From molecular orbital calculations, it was revealed that the high selectivity of these complexes is caused by a steric hindrance of the arene ligands to the binding of an alkali metal ion on the central three oxygen atoms. Furthermore, extraction separation of Li^+ from artificial seawater to dichloromethane was examined using 3. Considerable amount of Na^+ was co-extracted under the condition that Li^+ was quantitatively extracted. However, by short-time shaking of the extracted solution with water, the Na^+ ion could be selectively removed into the water phase. Highly selective separation of Li^+ from seawater was successively achieved by such a simple solvent extraction method.