

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	TPEN類似構造を有する新規疎水性イオン液体による三価ランタニドの抽出と配位に関する研究：ソフトN, ハードO-ハイブリッドドナー戦略
Title(English)	Extraction and coordination performances of trivalent lanthanides by a novel hydrophobic ionic liquid including TPEN analogue structure: A soft N and hard O donor combined strategy
著者(和文)	WuHao
Author(English)	HAO WU
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11313号, 授与年月日:2019年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹下 健二,大貫 敏彦,加藤 之貴,鷹尾 康一郎,塚原 剛彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11313号, Conferred date:2019/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	氏名	職名
				Wu Hao	
論文審査 審査員	主査	氏名	職名	氏名	職名
		竹下 健二	教授	鷹尾 康一郎	准教授
	審査員	加藤 之貴	教授		
		大貫 敏彦	教授		
		塚原 剛彦	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Extraction and Coordination Performance of Trivalent Lanthanides by a Novel Hydrophobic Ionic Liquid including TPEN Analogue Structure: A soft N and Hard O Donor combined Strategy」と題して6章より構成されている。

第1章「General Introduction」では、希土類元素(Ln)は微量添加で電子材料や工業製品の性能を向上させるため、多くの産業で利用されており、そのためLnの相互分離が重要であるが、溶媒抽出によるLn分離では、溶液中のLnが3+で安定であり、イオン半径、水和挙動などの化学的性質が類似していることからその相互分離は難しいと述べている。そこで、経験則であるHard and Soft Acids and Bases (HSAB) 則に基づき、ソフトなNドナーを有するN,N,N',N'-Tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine (TPEN) 類似化合物 (TPTNA) にハードなOを付加した新規疎水性イオン液体 ((IL-TPTNA)⁺NTf₂⁻) を合成し、Ln抽出と配位挙動の関係を検討し、抽出錯体へのN,Oドナーの関与を明らかにすることが本論文の目的であると述べている。

第2章「Design, synthesis, and characterization of main ligands」では、イオン液体型Ln抽出剤の構造設計指針を得るためにTPEN類似化合物を含むイオン液体分子を設計し、複数の合成ルートを経て主要配位子 (IL-TPTNA)⁺NTf₂⁻の合成に成功している。

第3章「Extraction performance of (IL-TPTNA)⁺NTf₂⁻ in nitric acid solution」では、抽出時間、pH、[NO₃⁻]、[(C₆mim)⁺]などの溶液条件を変化させて (IL-TPTNA)⁺NTf₂⁻ によるLn³⁺抽出実験を行い、Ln³⁺の相互分離性、Ln抽出機構、逆抽出条件を調べている。Ln抽出は1時間の振とうで平衡に達し、抽出量は高pH域で大きい、pH減少に伴って減少し、pH 2.5以下では抽出量は0となっており、配位子中のNドナーのプロトネーションがLn抽出に大きく影響することを明らかにしている。また、(IL-TPTNA)⁺NTf₂⁻は軽Ln³⁺より重Ln³⁺との選択性が高く、その抽出量はNO₃⁻の濃度に依存しないが、(C₆mim)⁺濃度の増加に伴い減少している。Ln抽出機構はカチオン交換であり、スローブ解析法により錯体中の(IL-TPTNA)⁺NTf₂⁻とLn³⁺の量論比が3:1であることを明らかにしている。更に抽出されたLn³⁺は1M硝酸溶液で水相側に完全に逆抽出できることを見出している。

第4章「Preliminary elucidation of complexation environment by different spectroscopy methods」では、メタノール中の(IL-TPTNA)⁺NTf₂⁻へのLn³⁺配位について、赤外分光法 (FT-IR)、可視・紫外分光法 (UV-Vis)、核磁気共鳴分光法 (NMR)、拡張X線吸収微細構造法 (EXAFS)を用いて、錯体形成に伴うN、Oの両ドナーの関与について検討している。(IL-TPTNA)⁺NTf₂⁻へのLn³⁺配位前後のFT-IR、NMRスペクトルの比較によりピリジン環とアミド構造に由来するピークの波数と強度の変化を確認し、NとOの両ドナーが配位に寄与していることを明らかにしている。また硝酸によるpH滴定から、(IL-TPTNA)⁺NTf₂⁻のNドナーがpH 2.0付近でプロトネーションされていることが示され、この結果は前章のLn抽出のpH依存性の結果と一致している。UV-Vis滴定と平衡モデル式とのフィッティングからメタノール中では(IL-TPTNA)⁺NTf₂⁻とLn³⁺の間には1:1錯体の形成が示唆され、EXAFS滴定からも同様の錯体形成が確認されており、特にハードなOドナーが最近接で強く配位していることを明らかにしている。

第5章「Structure elucidation of complex environment by X-ray crystallography, DFT and EXAFS fitting」では、量子化学計算によりTPTNA構造の最適化とHOMO、LUMO軌道を計算し、配位に関与する部位を予測している。TPTNA-Ln³⁺錯体の単結晶X線構造解析により、結晶中ではN部位が3点(ピリジン環の窒素2個とTPTNA骨格の3級アミン窒素1個)、O部位が7点(2座配位の3個の硝酸イオンによる6点、アミドOの1点)の合計10配位構造を形成することによりTPTNAとLn³⁺が1:1で配位することを明らかにしている。これはUV-Visによる滴定とそのモデルフィッティングによる量論比の同定結果と一致し、更に得られた単結晶構造を元に放射光EXAFS実験結果を理論フィッティングしたところ、単結晶中とメタノール溶液中で類似した錯体構造を形成していると結論している。

第6章「Conclusions」では、各章で得られた結果を総括し、本論文の結論を述べている。

これを要するに本論文は、ソフトなNドナーとハードなOドナーの両方を付加した新規疎水性イオン液体((IL-TPTNA)⁺NTf₂⁻)へのLn³⁺の錯体形成についてN、Oの両ドナーのLn³⁺への配位構造および配位強度の関係を明らかにし、イオン液体型Ln抽出剤の分子設計をする上での有用な知見を与えており、工学上及び工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として1分価値あるものと認められる。