

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	中性ジアミドを配位子とする硝酸ランタノイド(III)錯体の錯形成反応及び分子構造に関する研究
Title(English)	Studies on Complex Formation and Molecular Structures of Lanthanoid(III) Nitrate Complexes with Neutral Diamide Derivatives
著者(和文)	奥村森
Author(English)	Sin Okumura
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9672号, 授与年月日:2014年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:池田 泰久,竹下 健二,小澤 正基,加藤 之貴,塚原 剛彦
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9672号, Conferred date:2014/9/25, 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

(博士課程)

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	奥村 森	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	池田 泰久	教授	塚原 剛彦	准教授
	審査員	竹下 健二	教授		
		小澤 正基	教授		
		加藤 之貴	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Studies on Complex Formation and Molecular Structures of Lanthanoid(III) Nitrate Complexes with Neutral Diamide Derivatives」(中性ジアミドを配位子とする硝酸ランタノイド(III)錯体の錯形成反応及び分子構造に関する研究)と題し、7章より構成されている。

第1章「General Introduction」では、本研究で対象とする高レベル放射性廃液中のマイナーアクチノイド(MA)(III)及びランタノイド(Ln)(III)の分離プロセスに関するこれまでの研究を概説するとともに、近年 MA(III)と Ln(III)の分離用抽出剤として注目されている中性ジアミド系化合物の選択性発現因子を分子構造的に解明することの重要性を述べ、本研究の目的と意義を明らかにしている。

第2章「Syntheses and Characterizations of Lanthanoid(III) Nitrate Complexes with TEDGA」では、Ln(III)-TEDGA(TEDGA = *N,N,N',N'*-tetraethyldiglycolamide)錯体の合成と得られた錯体の単結晶 X 線構造解析を行い、軽 Ln(III)(Ln = La-Gd; Pm を除く)は $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$ 錯体を形成し、重 Ln(III)は $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$ (Ln = Tb-Lu)錯体が形成されることを明らかにしている。また、軽・重 Ln(III)の結晶構造の違いが、ランタノイド収縮とそれに伴う配位数の変化、結晶パッキング、 NO_3^- に対する親和性の違いによると考察している。

第3章「Complexation and Structural Studies of Lanthanoid(III) Nitrate Complexes with TEDGA in Acetonitrile」では、第2章で得られた結晶構造に基づき、 CH_3CN 溶液中での Ln(III)-TEDGA 系における錯形成反応を紫外・可視分光光度(UV-vis)法により調べ、軽・重 Ln(III)ともに 1:1 と 1:3 錯体を形成することを明らかにしている。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定から、軽 Ln(III)の 1:3 錯体では、3つの TEDGA 分子が対称に配位した構造を、重 Ln(III)系では TEDGA がカルボニル酸素とエーテル酸素の両方で配位した構造であることを明らかにしている。さらに、Eu(III)までの軽 Ln(III)系では、1:3 錯体に配位した TEDGA とフリーの TEDGA との間で速い交換反応があることを見出している。

第4章「Syntheses and Characterizations of Lanthanoid(III) Nitrate Complexes with DOODAC2」では、Ln(III)-DOODAC2(DOODAC2 = *N,N,N',N'*-tetraethyl-3,6-dioxaoctanediamide)錯体の単結晶 X 線構造解析を行い、軽 Ln(Ln = La, Ce)は $[\text{Ln}(\text{DOODAC2})_2(\text{MeOH})_2][\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$ 錯体を、中・重 Ln(Ln = Nd-Yb; Pm を除く)は $[\text{Ln}(\text{DOODAC2})(\text{NO}_3)_3]$ 錯体を、最後の Lu は $[\text{Lu}(\text{DOODAC2})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ 錯体を形成することを明らかにし、かつこの違いがランタノイド収縮と NO_3^- に対する親和性の違いによると考察している。

第5章「Complexation and Structural Studies of Lanthanoid(III) Complexes with DOODAC2 in Acetonitrile」では、Ln(III)-DOODAC2 錯体の CH_3CN 溶液中の構造を UV-vis 法により調べ、軽・重 Ln(III)ともに DOODAC2 と 1:1 及び 1:2 錯体を形成することを明らかにしている。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定から、軽・重 Ln(III)ともに 1:1 と 1:2 錯体間、1:2 錯体内での DOODAC2 分子のフリップ運動と速い交換反応が同時に存在する可能性があることを見出している。

第6章「Effect of Nitrate on Complexation of Lanthanoid(III) with DGA and DOODA」では、Ln(III)-TEDGA と Ln(III)-DOODAC2 錯体の CD_3CN 中における NO_3^- の配位状態を $^{15}\text{N-NMR}$ を用いて調べ、 $[\text{Ln}]:[\text{TEDGA}]=1:1$ 系では軽・重 Ln(III)ともに約 2.5 個の NO_3^- が、 $[\text{Ln}]:[\text{TEDGA}]=1:3$ 系では軽 Ln(III)で約 1.4 個の NO_3^- が配位しているが重 Ln(III)では配位していないこと、また DOODAC2 系では軽・重 Ln(III)ともに $[\text{Ln}]:[\text{DOODAC2}]=1:1$ 系では約 2.5 個、 $[\text{Ln}]:[\text{DOODAC2}]=1:2$ 系でも約 2.0 個の NO_3^- が Ln(III)に配位していることを明らかにし、この配位数の違いが抽出挙動にも影響していると考察している。

第7章「Summary」では、各章において得られた結果を総括している。

これを要するに、本論文は、MA(III)と Ln(III)の分離用中性ジアミド系抽出剤を配位子とする Ln(III)錯体の固体及び溶液中での構造と抽出能との関係に関する知見を与えるものであり、学術上貢献するところが大きい。よって、本論文は、博士(学術)の学位論文として十分価値あるものと認められる。