

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760655

研究課題名（和文）分子鑄型を用いた錯形成のエナント選択性制御と隣合うランタノイドの相互分離法開発

研究課題名（英文）Enantio-selective coordination using molecular template and novel application for intra-series separation of lanthanides

研究代表者

小林 徹（KOBAYASHI TOHRU）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・任期付研究員

研究者番号：40552302

研究成果の概要（和文）：

擬似鏡像錯体形成と分子鑄型を用いた新しいランタノイド分離法を開発した。本研究で用いた配位子 PTA はランタノイド系列内の特定元素を境界に擬似鏡像体を形成する。これら擬似鏡像体を分子鑄型を用いて分離することで、ランタノイドを高選択的に分離することに成功した。また、PTA の化学修飾によりイオンサイズ認識特性を制御できることを見出し、サイズ認識特性が異なる 2 種の PTA を用いることで、特定ランタノイドを選択的に分離できることが示された。

研究成果の概要（英文）：

A novel separation method for lanthanide utilizing pseudo-enantio selective coordination and molecular template was developed. The newly synthesized ligand PTA gives the complexes with each pseud-chiral conformation at the boundary of specific lanthanide. We found enantio-selective precipitation of lanthanide-PTA complex by utilization of molecular template. Furthermore, ion size recognition property of PTA can be controlled by modification of substituent, and specific lanthanide can be separated selectively utilizing two PTA derivatives which have different recognition properties.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：素材の高純度化

1. 研究開始当初の背景

ランタノイドは、その優れた磁性、発光特性、触媒機能等を活用して様々なハイテク製品の高性能化、省エネルギー化、小型・軽量化に大きく貢献しており、ハイテク産業の維持・発展に欠かせない元素となっている。例えば、ネオジム磁石はパソコンのハードディ

スクに内蔵されるボイスコイルモータ、携帯電話のスピーカやバイブレータ、エアコンのコンプレッサ用モータ、ハイブリッド自動車用モータなど広範囲に应用されている。近年、国際競争力のあるハイテク産業のさらなる高性能化が要求される中で、特定ランタノイド、たとえばネオジムなどの純度を飛躍的に

向上させることが、製品の品質管理上重要な課題となっている。しかしながら、周期表上で隣り合うランタノイド、すなわち原子価が等しく、イオン半径が殆ど同じである元素同士は、その化学的性質の非常に酷似していることが知られている。これまでにランタノイドの相互分離法については多くの研究がなされているものの、分離は未だ困難であるというのが現状であり、効率的な分離法の開発が強く望まれている。

2. 研究の目的

提案者が開発した新規化合物 *N*-alkyl-*N*-phenyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide (PTA, 図1) は、ランタノイドとの錯形成において、周期表上の Nd-Eu の間を境目にして、この2つの元素のわずかなイオン半径の違いに基づくイオン識別を行い、互いに重なり合わない擬似鏡像体のような関係にある錯体を形成し結晶化することを近年初めて見出した。これは、Nd と Eu の2つのイオンが共存する場合、特殊な2核の結晶を形成する溶液条件以外のほとんどの溶媒中において、それぞれのイオンが別々の結晶中に組み込まれた状態で晶析することを意味している。すなわち、これら結晶を分別できれば、この2つの元素を効率的に分離することができる(図2)。また、擬似鏡像体を形成する境界を制御し、異なる境界を持つ数種の PTA を用いて分離を行うことができれば、ある特定のランタノイドを効率良く単元素分離できると考えられる。そこで本研究では、ランタノイドに積極的に配位するものの、ある1種の擬似鏡像体のみ配位可能な空間を与える分子、すなわち不斉炭素などを有する化合物を“分子鑄型”とするなどして一方の擬似鏡像体のみを分離するという新しい分離法、およびランタノイド-PTA 錯体の擬似鏡像体を形成する境界の制御方法を確立することにより、特定ランタノイドを高選択的に単元素分離するための革新的技術開発を行った。

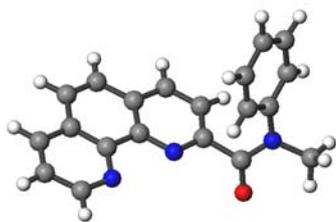


図1. PTA の結晶構造

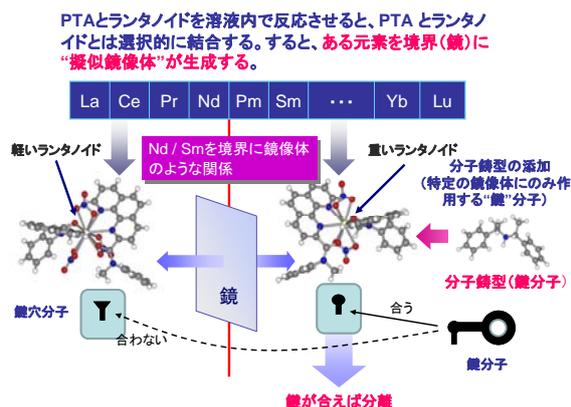


図2. 分子鑄型を用いたランタノイド分離概念

3. 研究の方法

ランタノイド-PTA 錯体の擬似鏡像体を形成する境界の制御方法の検討については、まず、3価ランタノイドと PTA の錯体の単結晶 X 線構造解析および EXAF 測定を行うことによりその構造を明らかとし、構造化学的特徴を詳細に解析することにより認識メカニズムの解明を行った。なお、EXAFS の測定は SPring-8 の BL11XU にて行った。また、得られた知見を元に、異なる認識特性を有する PTA 誘導体の開発も行った。

分子鑄型を利用したランタノイド相互分離概念構築を目的とした研究では、まず効率的な分子鑄型の選定を行った。分子鑄型の候補となる種々の分子を、複数のランタノイドと PTA を混合した溶液に添加し、沈殿・結晶化した錯体および溶存している金属の組成を定量することで、錯形成・結晶化の金属イオン選択性や分離特性を評価した。また、新たに合成した異なる認識特性を有する PTA 誘導体についても同様の分離方法を検討し、効率的に特定 Ln を分離する方法論について検討を行った。

4. 研究成果

3価ランタノイドと PTA の単結晶 X 線構造解析を行った結果、いずれのランタノイドも PTA と安定な金属：配位子=1:2 の錯体を形成し、このとき PTA は1つのアミド酸素と2つの Phen 部位の窒素で3座配位することが分かった。また、3価ランタノイドと PTA の親和性を UV/vis 分光滴定法により検討したところ、置換基としてメチル基とフェニル基を有する MePhPTA は Nd~Sm に対し最も高い親和性を示すことが明らかとなった。こ

の結果は、PTA が 3 価ランタノイドのイオンサイズを認識し、サイズが適したランタノイドとより安定な錯体を形成することを示している。また、最も安定な錯体を形成する元素と、擬似鏡像体を形成する境界が一致することから、サイズ認識に伴う配位空間の変化が擬似鏡像体の形成に関与しているものと考えられる。

そこで、PTA のイオンサイズ認識メカニズムを解明するために、ランタノイド-PTA 錯体の結晶構造についてより詳細な解析を行った。3 価ランタノイドは原子番号が大きいものほどそのイオン半径は小さくなる。従って、3 価ランタノイドの錯体は一般的に、ランタノイドの原子番号が大きくなるとそのイオン半径の減少分だけ、金属-配位元素間の距離も短くなることが知られている。一方で、3 価ランタノイドと PTA の錯体の場合、ランタノイドに配位している PTA のアミド酸素や対イオンとして配位している硝酸イオンの酸素についてはイオン半径の減少に伴ってその距離も減少するのに対し、ランタノイドと Phen 部位の窒素の距離はイオン半径が減少してもほとんど変化しないことが明らかとなった (図 3)。このことは、Phen 部位が非常にリジットな骨格であることに起因すると考えられる。すなわち、PTA の Phen 部位がランタノイドのイオン半径に最適化するようにコンフォメーション変化することが出来ないことが原因で、このことから、Phen 部位の窒素-窒素間の距離がイオンサイズ認識能を支配する要因となっていると考えられる。一方で、PTA のアミド窒素上の置換基を変えることで、Phen 部位の窒素-窒素間距離が変化することがこれまでの研究で分かっている。そこで、この置換基構造

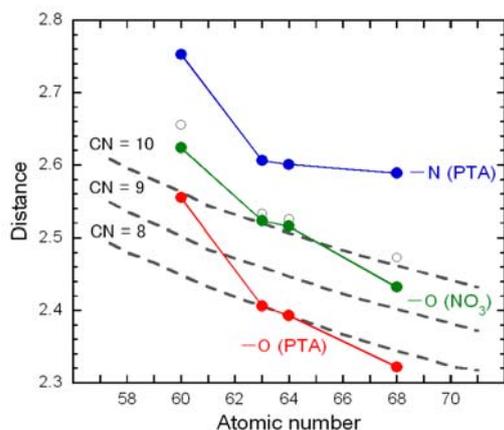


図 3. 原子番号と錯体の金属-配位元素間距離

が異なる数種の PTA 誘導体のランタノイド錯体について、放射光 EXAFS を測定し、カーブフィッティングにより金属-配位元素間距離を求めたところ、Phen 部位の窒素-窒素間距離の変化に伴って、錯体の金属-配位元素間距離も変化することが明らかとなった。これらの結果より、置換基修飾により窒素-窒素間距離を制御することによって、イオンサイズ認識特性を制御できることが示された。また実際に、その電子供与性により MePhPTA よりも大きい窒素-窒素間距離をとり得る MeTolPTA を合成してそのサイズ認識特性を調べたところ、MePhPTA の場合よりも大きいイオンである Pr~Nd に対して最も高い親和性を示すことが確認できた (図 4)。

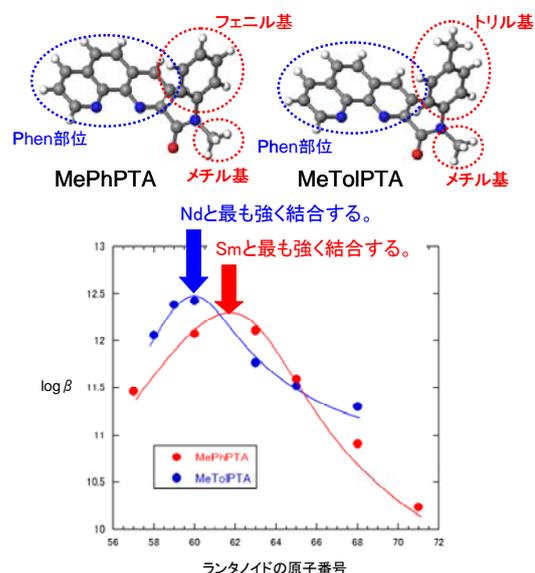
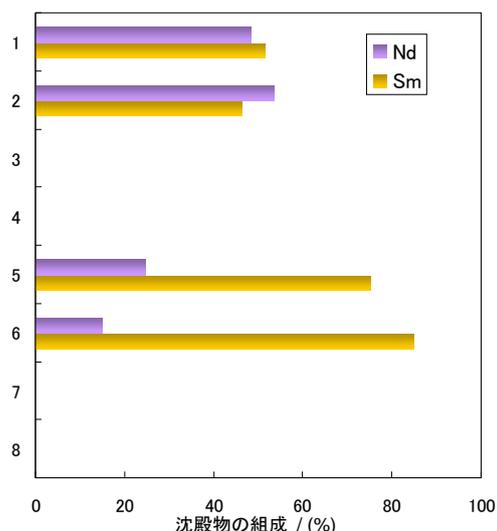


図 4. 置換基構造が異なる PTA のサイズ認識特性

分子鑄型を利用したランタノイド相互分離に関する実験では、分子鑄型の候補として不斉炭素を有する光学活性単座配位アミンを用いた。周期表上で隣り合う 2 種のランタノイドを含むエタノール溶液に PTA のエタノール溶液および分子鑄型のエタノール溶液をそれぞれ添加し、その溶液を一晩放置することで錯体の沈殿を析出させた。析出した沈殿物、および溶存している金属イオンの組成を原子吸光および可視紫外吸収スペクトルを用いて定量することにより、分離能を評価した。まず、Nd~Sm に対し最も高い親和性を示す MePhPTA について Nd/Sm の分離を検討した結果、分子鑄型として (S)-(+)-sec-butylamine や (S)-(+)-2-amino-3-methylbutane を用いたときに Sm 錯体を選択的に沈殿させることに成功した (図 5)。特に、分子鑄型に (S)-(+)-2-amino-3-methylbutane を用いたときに沈殿物の 85% が Sm 錯体と非常に選択性が



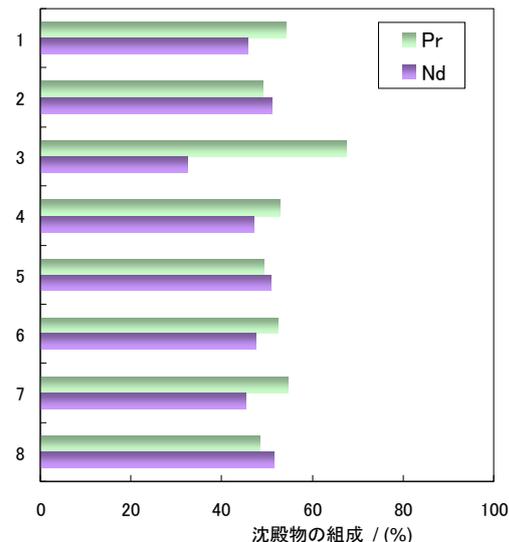
添加したアミン

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------------|
| 1. (R)-(-)-sec-butylamine | 2. (R)-(-)-2-amino-3-methylbutane |
| 3. (+)-bis[(R)-1-phenylethyl]amine | 4. (R)-(+)-2-(diphenylmethyl)pyrrolidine |
| 5. (S)-(+)-sec-butylamine | 6. (S)-(+)-2-amino-3-methylbutane |
| 7. (-)-bis[(S)-1-phenylethyl]amine | 8. (S)-(-)-2-(diphenylmethyl)pyrrolidine |

図5. 添加した分子鑄型と沈殿物の組成(MePhPTA)

高く、溶媒抽出法など従来の分離法による分離係数を大きく上回っていることが分かった。また、これらの分子鑄型と鏡像異性体の関係にある (R)-(+)-2-(diphenylmethyl)pyrrolidine や (R)-(-)-2-amino-3-methylbutane では選択性が発現していないことから、選択性の発現には Ln-MePhPTA 錯体が形成する擬似的な光学活性が関与しているものと考えられる。一方で、Pr~Nd に対し最も高い親和性を示す MeTolPTA について Pr/Nd 分離能を評価した結果、分子鑄型として (+)-bis[(R)-1-phenylethyl]amine を用いたときに Pr を選択的に沈殿させることに成功した(図6)。すなわち、MePhPTA と MeTolPTA を段階的に用いてランタノイドの分離を行うことにより、複数種のランタノイドを含む溶液から、Nd のみを選択的に分離できるということが示された。

本研究の結果より、PTA のアミド窒素上の置換基を変えることで PTA の Phen 部位の窒素-窒素原子間距離を制御することができることが分かった。さらに、Phen 部位の窒素-窒素間距離が PTA のランタノイドとの錯形成におけるイオンサイズ認識特性を支配する要因となっており、これを制御することで、サイズ認識特性を制御できることが示された。実際に、サイズ認識特性が異なる新たな PTA 誘導体の開発にも成功している。また、周期表上で隣り合う2種ランタノイドと PTA を含む溶液に、分子鑄型として光学活性アミン配位子を添加することにより、一方のランタノイド錯体のみを選択的に回収することに成功した。すなわち、従来の分離法では困



添加したアミン

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------------|
| 1. (R)-(-)-sec-butylamine | 2. (R)-(-)-2-amino-3-methylbutane |
| 3. (+)-bis[(R)-1-phenylethyl]amine | 4. (R)-(+)-2-(diphenylmethyl)pyrrolidine |
| 5. (S)-(+)-sec-butylamine | 6. (S)-(+)-2-amino-3-methylbutane |
| 7. (-)-bis[(S)-1-phenylethyl]amine | 8. (S)-(-)-2-(diphenylmethyl)pyrrolidine |

図6. 添加した分子鑄型と沈殿物の組成(MeTolPTA)

難であったランタノイド系列元素内の効率的な分離が、PTA の擬似的なエナンチオ選択的錯形成と分子鑄型の添加により可能となった。さらに、イオンサイズ認識特性が異なる2種の PTA を用いて段階的に分離操作を行うことにより、複数種のランタノイドを含む溶液から特定ランタノイドを選択的に分離することにも成功しており、ランタノイドの革新的な単元素分離法や高純度化技術への発展が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計1件)

- ① 小林徹, 鈴木伸一, 塩飽秀啓, 岡本芳浩, 矢板毅, エナンチオ選択的錯形成を利用した新規ランタノイド分離法の開発、第28回希土類討論会、2011年5月12日、タワーホール船堀

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 徹 (KOBAYASHI TOHRU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・任期付研究員

研究者番号: 40552302