

## 三脚型希土類金属錯体の錯形成反応を利用した ネオジウム及びジスプロシウムの相互分離

日大生産工(院) ○藤元 祐太  
日大生産工 柏田 歩, 松田 清美  
産総研 吉川 佳広, 園田 与理子, 後藤 みどり,  
金里 雅敏

### 1 緒言

現在, ジスプロシウム(Dy)を添加したネオジウム(Nd)磁石はハイブリット自動車用モーターをはじめとする様々な製品に利用されている。しかし, Dyをはじめとするレアアースは, 生産国が限られているため, 価格の変動や供給の安定性が懸念されている。そこで, 希少資源に対する安定確保のため, いわゆる“都市鉱山”と呼ばれる製品スクラップからDy及びNdを抽出, 分離するリサイクル技術の開発が盛んに研究されている。

これまで我々は, トリス(2-アミノエチル)アミン (tren) 及びサリチルアルデヒドあるいはその誘導体から得られる Schiff 塩基を配位子として, 三脚型<sup>1)</sup>, 環状型, かご型等, さまざまなタイプの希土類金属錯体の合成を行い, その特性について報告してきた。本研究では, サリチルアルデヒド誘導体として3-エトキシサリチルアルデヒドを用いて Schiff 塩基を配位子とする(Fig. 1), 希土類金属錯体の合成を行い, 錯形成反応を利用したDy及びNdの相互分離への応用について, 検討を行った。得られた結果について報告する。

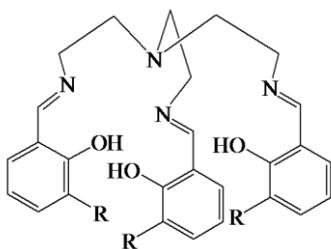


Fig. 1 Structure of  $H_3L^1$  (R=OEt).

### 2 実験方法および測定方法

溶媒にメタノールを使用し, 希土類金属ト

リフラート ( $M(CF_3SO_3)_3$ , ( $M = Y, Nd, Eu, Tb, Dy$ )) をテンプレートにして, tren及び3-エトキシサリチルアルデヒドから, 5種類の希土類金属錯体を合成した。[ $YL^1 \cdot H_2O$ ], [ $TbL^1 \cdot H_2O$ ], 及び[ $DyL^1 \cdot H_2O$ ]は, 粉末として単離することができた。得られた粉末についてESI-MS, FT-IR, 元素分析で同定した。また, DMFから再結晶により得られた単結晶について, X線結晶構造解析によりその構造を決定した。粉末を得ることが出来なかった[ $NdL^1$ ]及び[ $EuL^1$ ]の溶液は, エバポレーターを用いて溶媒を蒸発させると, オイル状の液体になった。この結晶性の違いを利用して, Nd及びDyの相互分離への応用を検討した。

混合溶液 ( $Dy^{3+}/Nd^{3+} = 50/50$ ) から [ $ML^1 \cdot H_2O$ ] と同様の合成法で [ $Nd_nDy_{1-n}L^1 \cdot H_2O$ ] を合成した。析出した沈殿物を乾燥させた後, 粉末試料及びろ液について, ESI-MSで測定した。また, 粉末試料中の  $Dy^{3+}$  及び  $Nd^{3+}$  の存在割合を求めるために, ICP-AESを用いて  $Dy^{3+}$  及び  $Nd^{3+}$  の定量を行った。さらに, DMFから再結晶により得られた結晶及び, ろ液についても同様にICP-AESによる定量を行った。

また, [ $Nd_nDy_{1-n}L^1 \cdot H_2O$ ] と同様の合成法で, [ $Eu_nTb_{1-n}L^1 \cdot H_2O$ ] を合成した。析出した沈殿物を乾燥させた後, ESI-MSで測定した。さらに, 粉末試料中及びろ液の  $Eu^{3+}$  及び  $Tb^{3+}$  の存在割合を求めるために, ICP-AESを用いて  $Eu^{3+}$  及び  $Tb^{3+}$  の定量を行った。

### 3 実験結果および考察

[ $ML^1 \cdot H_2O$ ] ( $M = Y, Tb, Dy$ ) は, ESI-MS, FT-IR, 有機元素定量分析の結果から, 中心金属イオン: 配位子が1:1で錯形成していることが分かった。また, [ $ML^1 \cdot H_2O$ ] ( $M = Y, Tb,$

Synthesis of Rare Earth Complexes of a Schiff-base Ligand: Application to the Mutual Separation of Rare Earth Elements

Yuuta FUJIMOTO, Ayumi KASHIWADA, Kiyomi MATSUDA, Yoshihiro KIKKAWA,  
Yoriko SONODA, Midori GOTO and Masatoshi KANESATO

Dy)はX線結晶構造解析により、三脚型で4個のNと3個のOが配位した、7配位の擬三重らせん構造であることが明らかになった(Fig. 2)。また、水1分子が2つのエトキシ基と水素結合を形成して、内包されていることが分かった。金属錯体のらせん性をC1-N1-M-O1のtorsion angleで評価したところ、中心金属のイオン半径が減少するにつれて、角度の増加がみられた。また同一の金属錯体中で、水素結合を形成しているエトキシ基と形成していないエトキシ基では、torsion angleに大きな違いがみられた。

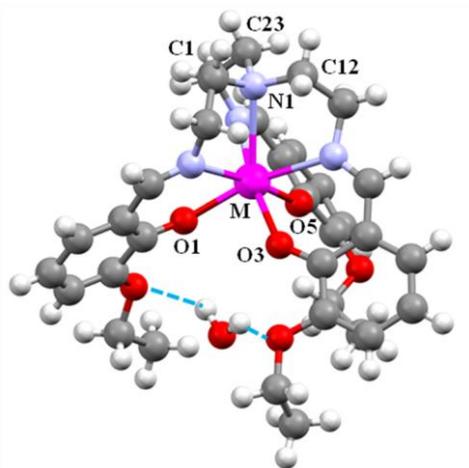


Fig. 2 Molecular structure of  $[\text{DyL}^1 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .

混合金属錯体 $[\text{Nd}_n\text{Dy}_{1-n}\text{L}^1 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ の粉末試料及びろ液についてESI-MSで測定した結果、それぞれ単核の金属錯体であることが示唆された(Fig. 3)。また、粉末試料、結晶及びろ液をICP-AESで測定した結果、粉末中の $\text{Dy}^{3+}$ は $\text{Nd}^{3+}$ に対して96.1%であり、さらに結晶中では $\text{Dy}^{3+}$ が99.5%に濃縮されていた。一方、ろ液中の $\text{Nd}^{3+}$ は、 $\text{Dy}^{3+}$ に対して73.5%であった(Table 1)。

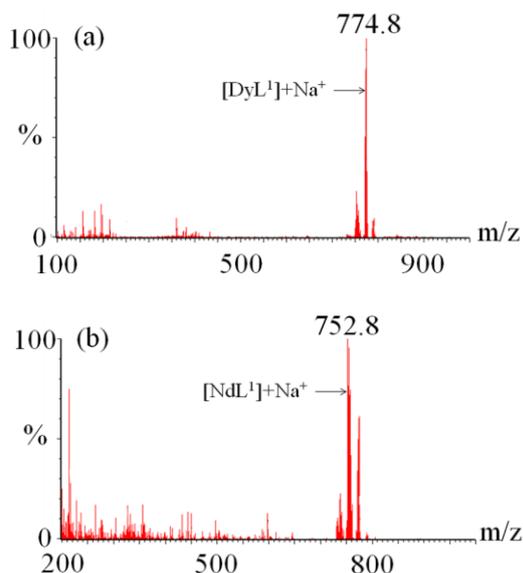


Fig. 3 ESI-MS spectra of Dy/Nd product (a) and solution (b).

Table 1 The ratio of  $\text{Dy}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  in the mixtures

	$\text{Dy}^{3+}$ (%)	$\text{Nd}^{3+}$ (%)
粉末試料	<b>96.1</b>	3.9
結晶	<b>99.5</b>	0.5
ろ液	26.5	<b>73.5</b>

混合金属錯体 $[\text{Eu}_n\text{Tb}_{1-n}\text{L}^1 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ については、粉末試料をESI-MSで測定した結果、 $[\text{Nd}_n\text{Dy}_{1-n}\text{L}^1 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ と同様にそれぞれ単核の金属錯体であることが示唆された(Fig. 4)。さらにICP-AES測定の結果、粉末試料中の $\text{Tb}^{3+}$ は $\text{Eu}^{3+}$ に対して73.6%であった。一方ろ液中の $\text{Eu}^{3+}$ は、 $\text{Tb}^{3+}$ に対して64.8%であった(Table 2)。

Fig. 4 ESI-MS spectrum of Eu/Tb product.

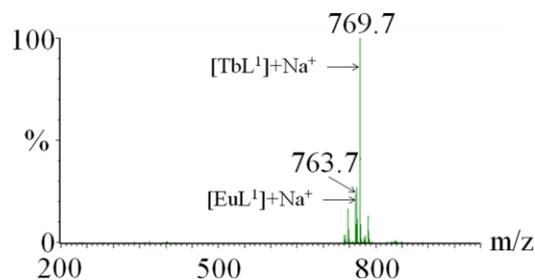


Table 2 The ratio of  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  in the mixtures

	$\text{Tb}^{3+}$ (%)	$\text{Eu}^{3+}$ (%)
粉末試料	<b>73.6</b>	26.4
ろ液	35.2	<b>64.8</b>

これらの結果から、イオン半径の小さい $\text{Dy}^{3+}$ 及び $\text{Tb}^{3+}$ は析出物に濃縮され、イオン半径の大きい $\text{Nd}^{3+}$ 及び $\text{Eu}^{3+}$ はろ液に濃縮されていることがわかった。この結晶性の違いは $[\text{ML}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}$ )のX線結晶構造解析の結果から、結晶中に内包されている水分子1個が影響を与えていると考えられる。

得られた結果から、錯形成反応を利用した希土類の相互分離に応用できる可能性が示唆された<sup>2)</sup>。

#### 参考文献

- 1) M. Kanesato, K. Nagahara, K. Igarashi, K. Sato, Y. Kikkawa, M. Goto, *Inorg. Chim. Acta*, **367**, 225, (2011).
- 2) Y. Fujimoto, A. Kashiwada, K. Matsuda, Y. Kikkawa, Y. Sonoda, M. Goto, M. Kanesato, *Proceedings of ECO-MATES 2011*, **2**, 117 (2011).