

論文内容要旨 (和文)

2022年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学 専攻

化学 分野

氏 名 三 室 翼



論 文 題 目 二官能性レセプターによるLiClの高濃度の可溶化と選択的な抽出

イオン種は生体の恒常性の調節から電池のエネルギー貯蔵まで、様々な分野で重要な役割を担っている。そのために、イオン種が携わるプロセスに異常が生じると、疾患や電池のショートから公害や富栄養化などの環境問題まで、地球規模の問題にまで発展することが知られている。分子認識化学は、これらのイオン種を非共有結合相互作用により、高選択的に、かつ高親和的に会合するレセプター分子の設計を通じて、これらの問題解決の糸口となる。これまで数十年に渡って、アニオンやカチオンそれぞれのレセプターの開発が行われてきたが、これらの欠点としてカウンターイオンの存在が挙げられる。イオン種とレセプターとの会合は、そのカウンターイオンとの競合となり、カウンターイオンの種類によってレセプターとの会合が大幅に阻害される。そこで近年、アニオンとカチオンを同時に認識可能なヘテロジトピックなレセプターによるイオン対の認識が大きな注目を浴びている。また、近年の研究により、ヘテロジトピックレセプターがイオン対を内包することによって、塩が可溶化する例がいくつか報告されており、これにより選択的な無機塩の抽出、膜透過などの応用が可能となっている。しかしながら、既報のレセプターはいずれもクラウンエーテルやウレア、アミドを高度に組み込んだ設計をしており、環状やロタキサン、カテナンなど、その構造が複雑で合成コストが高く、工業的な応用には不向きである。加えて、これらのレセプターは会合能向上のために芳香族部位を多く組み込んでため、溶解度が低いことが多い。そのため、系中のレセプター濃度が低く、かつ対象となる塩の濃度も同等に低い場合、実用的なレセプターの報告は未だなされていない。本研究では、これらの課題を解決すべく、高い溶解度を有し、特に塩化リチウム(LiCl)を選択的な可溶化できるヘテロジトピックなレセプターの開発を行い、その塩の可溶化について調査した。本論文は、以下に示す全6章により構成される。

第1章では、序論として分子認識化学の発展とともにアニオン認識、カチオン認識、ヘテロジトピックレセプターの報告例と課題について概説した。これらを通し、イオン種を認識するレセプターの設計において現在重要視されている点がゲストへの高親和性と高選択性であることを明確にし、ターゲットの除去や捕捉におけるレセプターに求められる性質について指摘し、本研究の目的を述べる。

第2章では、特にアニオンレセプターについて着目し、近年重要視される高親和性と高選択性を実現するための剛直なレセプターを用いた応用面での課題を提示し、レセプター設計理念として溶解性が重要であることを述べた。具体的には、既報の2,2'-ビナフタレンリンカーを有するCl⁻選択的なレセプターに対し、柔軟なエーテルリンカーを導入することで大幅な溶解度の向上を報告した。設計、合成したレセプターのアニオンに対する会合能を¹H NMR滴定やUV-vis滴定により調査し、特に高い溶解性を示した1,2-エトキシエタン誘導体ではアニオンへの親和性は低下するものの、Cl⁻選択性は保持する結果が得られた。また、ホストとゲストの会合における平衡定数において、ホスト濃度が高い条件においては、会合能を補えることを示し、レセプターの溶解度

の重要性を証明した。

第3章では、リチウムに着目し、重要な応用例であるリチウムイオン電池(LIB)における課題と需要拡大に伴うリチウム資源の枯渇の課題を明確にし、ヘテロジトピックレセプターを用いた高濃度のLiClの可溶化を実現した。さらに得られた複合体溶液の特異な構造と性質を明らかにし、新材料となる「超分子イオン液体」について言及した。

第4章では、前章で上げたリチウム資源の枯渇に着目し、ヘテロジトピックレセプターを用いたLiClの可溶化を利用することで、実用的なリチウムの回収手法を開発し、その詳細について述べた。抽出剤として用いたヘテロジトピックレセプターはLiClを選択的で多量の固液抽出が可能であり、さらに簡便かつ安価に合成可能なレセプターであった。本章の最も重要な点はかん水の塩や海水塩という天然資源からLiClの選択的な抽出を達成したことであり、ヘテロジトピックレセプターの新たな応用の可能性を実現した。

第5章では、3章で述べた複合体溶液がLIBなどに展開する際における課題を列挙し、その解決のためのレセプターの分子設計を再度行い、検討した内容を記載している。具体的には、複合体溶液の固化と高い粘度がLIB電解質への展開における大きな欠点であり、レセプター分子の対称性の低下によるアプローチでこれらの課題を克服した。

最後に第6章では、2章から5章での議論をもとに、イオンレセプターの溶解度の重要性とそれがもたらす劇的なゲストの可溶化の現象理解と応用についてまとめ、今後の研究の展望について述べた。

論文内容要旨 (英文)

2022年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学 専攻 化学 分野

氏 名 三室 翼



論 文 題 目 High-concentration solubilisation and selective extraction of LiCl with heteroditopic receptors

Ionic species play important roles in a wide range of fields, from biology to energy storage. Molecular recognition chemistry has solved problems related to ionic species by constructing receptor molecules that bind these ionic species in a highly selective and strong association through non-covalent interactions. In the past decades, cation and anion receptors have been developed. In more recent years, heteroditopic receptors that can simultaneously recognize anions and cations have attracted much attention. A specific salt can be solubilized, extracted, and permeated through membranes with a heteroditopic receptor by ion-pair recognition. However, the previously reported receptors bearing crown ethers, ureas, and amides were complex structures, making the synthesis of the receptor complicated and expensive for industrial applications. In this study, I demonstrated that urea-based heteroditopic receptors with an ether linker exhibited high solubility and selective solubilization of LiCl in high concentration.

Chapter 1 introduces the development of molecular recognition chemistry, including the examples and problems of anion, cation, and heteroditopic receptors. In Chapter 2, the preparation and anion recognition abilities of bisurea derivatives with a flexible linker with high solubility and Cl⁻ selectivity are described. In Chapter 3, I describe the solubilization of LiCl in high concentrations using the heteroditopic receptors. The properties of the receptor-salt complex solution, including ionic conductivity, were demonstrated as a "supramolecular ionic liquid". In Chapter 4, I developed highly effective and selective solid-liquid extraction of LiCl with the heteroditopic receptor from salt mixtures such as salt lake brine. In Chapter 5, I introduced receptors with unsymmetrical end groups to solve the problems such as high viscosity and solidification in previous chapters. In Chapter 6, I summarized the results discussed in Chapters 2-5 to emphasize the importance of the solubility of a receptor for applications.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和7年 2月 5日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 亀田 恭男 印
副査 近藤 慎一 印
副査 安東 秀峰 印
副査 印
副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	地球共生圏科学専攻・化学分野 氏名 三室 翼		
論文題目	二官能性レセプターによる LiCl の高濃度の可溶化と選択的な抽出		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和7年 1月 22日～ 令和7年 2月 5日
論文公聴会	令和7年 2月 5日	場 所	理学部 A201 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和7年 2月 5日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
リチウム塩はバッテリーや薬剤など様々な分野で利用されており、今後も需要の増加が予想されている。本論文は、カチオンとアニオン認識部位の両方を分子内に有する二官能性レセプターを設計、合成し、これらが塩化リチウムを有機溶媒に高濃度に溶解すること、また選択的に固一液抽出できることを明らかとしたものである。本論文は 6 章から構成されている。第 1 章では、序論として本論文の背景と目的がまとめられている。第 2 章では、これまでにない発想で柔軟なリンカーを有するアニオンレセプターを設計、合成し、その選択性と高い濃度条件でのアニオン会合挙動について述べられている。第 3 章においてはこれらレセプターの柔軟なエーテルリンカーがリチウムカチオンを認識できる可能性に着目し、LiCl を高濃度で可溶化でき、その「超分子イオン液体」の振る舞いを明らかとした。第 4 章ではこれらヘテロ二官能性レセプターが LiCl を有機溶媒中へ選択的かつ高濃度に固一液抽出することができることを見出し、天然由来のかん水や苦汁などから LiCl を抽出回収することが可能であることを報告している。第 5 章においては、さらなる機能の改善のために、末端官能基を非対称とした一連のレセプターを合成し、溶解度と高濃度での液体状態の保持について改善したことを述べている。第 6 章ではこれまでの章の議論をもとに、イオンレセプターの溶解度の重要性と塩の可溶化についてまとめ、今後の研究の展望について記載されている。 本研究内容は、申請者を筆頭著者とした 2 報の学術論文によってまとめられており、当該専攻・分野の審査条件を満たしている。また、研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。以上のことから学位論文として十分なものと認め合格と判断した。			
研究内容に関する研究倫理又は利益相反に係る手続き			
研究内容に関する研究倫理又は利益相反に係る手続きについて確認します。手続きの有無について該当する項目の□にチェックの上、手続きを要した場合は、手続きの内容を記入してください。 ☐ 本論文は、研究倫理又は利益相反に係る手続きを要する研究内容を含んでいます。 内容： ☒ 本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。			
最終試験の結果の要旨			
最終試験は学位論文の内容について、約 45 分の口頭発表の後で、その内容ならびに関連のある科目について口頭により 30 分程度の質疑応答を行った。この最終試験の結果、博士（理学）の学位を授与する為に必要とされる専門的知識と能力ならびに学力は十分であると判断し、合格と判定した。			