

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6614654号  
(P6614654)

(45) 発行日 令和1年12月4日(2019.12.4)

(24) 登録日 令和1年11月15日(2019.11.15)

(51) Int. Cl.

F I

<b>C07C 237/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 237/06	C S P
<b>C22B 3/26</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 3/26	
<b>C22B 11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 11/00	1 O 1
<b>C22B 13/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 13/00	1 O 1
<b>C22B 15/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 15/00	

請求項の数 4 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-229662 (P2015-229662)  
 (22) 出願日 平成27年11月25日(2015.11.25)  
 (65) 公開番号 特開2017-95407 (P2017-95407A)  
 (43) 公開日 平成29年6月1日(2017.6.1)  
 審査請求日 平成30年10月25日(2018.10.25)

(73) 特許権者 505374783  
 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地  
 1  
 (74) 代理人 100100549  
 弁理士 川口 嘉之  
 (74) 代理人 100131392  
 弁理士 丹羽 武司  
 (74) 代理人 100126505  
 弁理士 佐貫 伸一  
 (72) 発明者 下条 晃司郎  
 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国  
 立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
 原子力科学研究所内

最終頁に続く

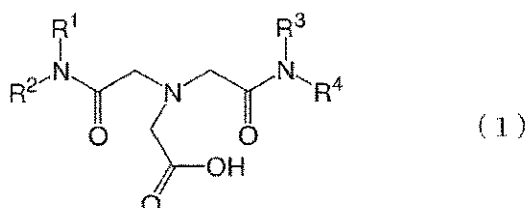
(54) 【発明の名称】 ニトリロ酢酸ジアセトアミド化合物、抽出剤、及び抽出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物又はその塩。

【化1】



(式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ の炭化水素基の炭素数の合計が、8~64である。)

【請求項2】

請求項1に記載の化合物又はその塩からなる、アルカリ金属元素以外の金属元素を抽出するための抽出剤。

【請求項3】

抽出対象となるアルカリ金属元素以外の金属元素が、スカンジウム元素(Sc)、ニッケル元素(Ni)、銅元素(Cu)、コバルト元素(Co)、ガリウム元素(Ga)、イ

ンジウム元素 (In)、ルテニウム元素 (Ru)、オスミウム元素 (Os)、ロジウム元素 (Rh)、イリジウム元素 (Ir)、パラジウム元素 (Pd)、白金元素 (Pt)、金元素 (Au)、鉄元素 (Fe)、カドミウム元素 (Cd)、水銀元素 (Hg)、鉛元素 (Pb)、チタン元素 (Ti)、ジルコニウム元素 (Zr)、ハフニウム元素 (Hf)、バナジウム元素 (V)、ニオブ元素 (Nb)、タンタル元素 (Ta)、モリブデン元素 (Mo)、タングステン元素 (W)、及びレニウム元素 (Re) からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素である、請求項 2 に記載の抽出剤。

【請求項 4】

溶媒抽出法用である、請求項 2 又は 3 に記載の抽出剤。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニトリロ酢酸ジアセトアミド化合物又はその塩に関し、より詳しくはアルカリ金属元素以外の金属元素を抽出するための抽出剤に利用することができるニトリロ酢酸ジアセトアミド化合物又はその塩に関する。

【背景技術】

【0002】

レアメタルや貴金属といった有価金属は、幅広い産業分野で利用されており、資源に乏しい我が国にとって、有価金属を安定的に確保することは非常に重要である。

有価金属を分離・回収・精製する方法としては、溶媒抽出法が主に利用されており、溶媒抽出法においてはリン酸系抽出剤、カルボン酸系抽出剤、オキシム系抽出剤といった工業用抽出剤が利用されている。代表的なリン酸系抽出剤としては、ホスホン酸エステルであるジ(2-エチルヘキシル)リン酸やその類似体である 2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステルが、カルボン酸系抽出剤としては、ネオデカン酸が、オキシム系抽出剤としては、2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシムや 5, 8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカオキシムが知られている。

20

【0003】

ジ(2-エチルヘキシル)リン酸や 2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステルは、有価金属に対する抽出分離能が十分とは言い難く、例えばニッケルイオンを中性付近の高 pH 条件下でしか抽出することができない問題がある。また、リン原子を含んでいるため、工業的に使用する際は排水中に移行する抽出剤やその劣化物が公共用水域を汚染する可能性があるため、廃水処理が必要となる。

30

2-メチル-2-エチル-1-ヘプタン酸は中性以上の pH 条件下でしか抽出が進まないため、リン酸系抽出剤と比べれば抽出能が著しく劣る。

2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシムもまた有価金属に対する抽出分離能が十分ではなく、例えばニッケルイオンを中性付近の高 pH 条件下でしか抽出することができない。また、抽出速度が遅く、定量的な抽出には時間を要することとなる。

【0004】

さらに本発明者は、以前、ジグリコールアミド酸の骨格を持つ 2-(2-(ジオクチルアミノ)-2-オキソエトキシ)酢酸(以下、「DODGAA」と略す場合がある。)を抽出剤として開発した。しかし、この抽出剤はランタノイドの抽出分離能に優れているものの、その他の有価金属に対しては抽出分離能が十分ではないものと言える(例えば、非特許文献 1 及び 2 参照。)

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】H. Naganawa et al., Solvent Extr. Res. Dev., Jpn, 2007, 14, 151 159.

【非特許文献 2】K. Shimojo et al., Anal. Sci., 2014, 30, 513 517.

【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、有用な新規化合物、特にレアメタルや貴金属等の有価金属や毒性の高い有害金属を抽出するための抽出剤として利用することができる化合物を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0007】

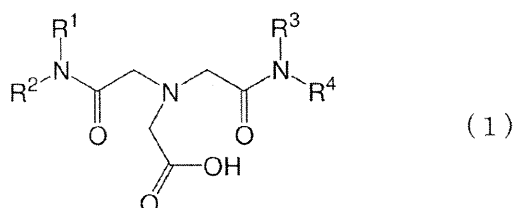
本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のニトリロ酢酸ジアセトアミド化合物又はその塩が金属元素を抽出するための抽出剤として非常に好適であることを見出し、本発明を完成させた。

10

即ち、本発明は以下の通りである。

< 1 > 下記一般式(1)で表される化合物又はその塩。

【化1】



(式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ の炭化水素基の炭素数の合計が、8~64である。)

20

< 2 > < 1 >に記載の化合物又はその塩からなる、アルカリ金属元素以外の金属元素を抽出するための抽出剤。

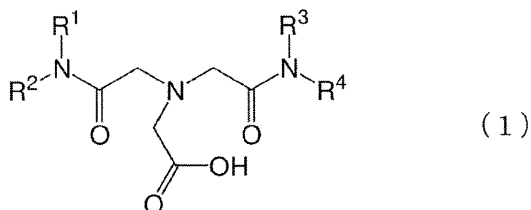
< 3 > 抽出対象となるアルカリ金属元素以外の金属元素が、スカンジウム元素( $Sc$ )、ニッケル元素( $Ni$ )、銅元素( $Cu$ )、コバルト元素( $Co$ )、ガリウム元素( $Ga$ )、インジウム元素( $In$ )、ルテニウム元素( $Ru$ )、オスmium元素( $Os$ )、ロジウム元素( $Rh$ )、イリジウム元素( $Ir$ )、パラジウム元素( $Pd$ )、白金元素( $Pt$ )、金元素( $Au$ )、鉄元素( $Fe$ )、カドミウム元素( $Cd$ )、水銀元素( $Hg$ )、鉛元素( $Pb$ )、チタン元素( $Ti$ )、ジルコニウム元素( $Zr$ )、ハフニウム元素( $Hf$ )、バナジウム元素( $V$ )、ニオブ元素( $Nb$ )、タンタル元素( $Ta$ )、モリブデン元素( $Mo$ )、タングステン元素( $W$ )、及びレニウム元素( $Re$ )からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素である、< 2 >に記載の抽出剤。

30

< 4 > 溶媒抽出法用である、< 2 >又は< 3 >に記載の抽出剤。

< 5 > 抽出対象となる金属元素を含む水溶液を準備する準備工程、並びに下記一般式(1)で表される化合物又はその塩の存在下、前記準備工程で準備した水溶液と有機溶媒を接触させて、抽出対象となる金属元素を抽出する液液接触工程を含む、金属元素の抽出方法。

【化2】



(式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ の炭化水素基の炭素数の合計が、8~64である。)

< 6 > 前記準備工程で準備した水溶液のpHが、6.5以下である、< 5 >に記載の金属元素の抽出方法。

50

< 7 > さらに前記液液接触工程で接触させた水溶液と有機溶媒を分液する分液工程、及び前記分液工程で分液した有機溶媒に、前記分液工程で分液した水溶液とは別の水溶液を接触させる逆抽出工程を含む、< 5 > 又は < 6 > に記載の金属元素の抽出方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、有用な新規化合物、特にレアメタルや貴金属等の有価金属や毒性の高い有害金属を抽出するための抽出剤として利用することができる化合物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1で合成したテトラオクチルニトリロ酢酸ジアセトアミド (TONTADA) の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示した図である。

【図2】実施例2及び比較例2の56種の金属イオンの抽出率とpHとの関係を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

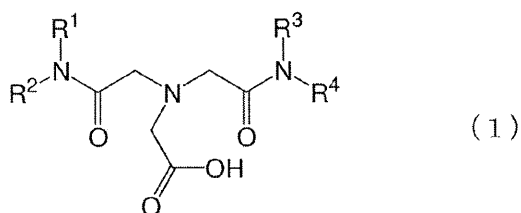
本発明を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

【0011】

< 化合物又はその塩 >

本発明の一態様である化合物又はその塩 (以下、「本発明の化合物等」と略す場合がある。) は、下記一般式 (1) で表されるものである。

【化3】



(式 (1) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ の炭化水素基の炭素数の合計が、8 ~ 64である。)

本発明者らは、有用な新規化合物、特にレアメタルや貴金属等の有価金属や毒性の高い有害金属を抽出するための抽出剤として利用することができる化合物を求めて鋭意検討を重ねた結果、一般式 (1) で表される化合物又はその塩が金属元素を抽出するための抽出剤として非常に好適であることを見出したのである。

一般式 (1) で表される化合物は、ニトリロ三酢酸の2つのカルボキシル基がジアルキルアミンによってアミド化された構造となっているが、構造内に含まれる第三級アミノ基、アミド基、及びカルボキシル基が、金属元素との結合に非常に適しているものと考えられる。そして、水素イオン濃度やアニオン濃度によって、それぞれの金属元素に対する親和性が変化するため、特定の金属元素を選択的に抽出することもできる優れた抽出剤となり得るのである。特に炭化水素基の炭素数等によって有機溶媒との親和性を制御できるため、有機溶媒を利用した溶媒抽出法に好適な抽出剤となる。

なお、「その塩」とは、一般式 (1) で表される化合物とイオン等によって形成される塩を意味し、塩を形成するためのイオンの種類は特に限定されないものとする。

以下、本発明の化合物等について、詳細に説明する。

【0012】

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表しているが、「炭化水素基」とは、直鎖状の飽和炭化水素基に限られず、炭素-炭素不飽和結合、分岐構造、環状構造のそれぞれを有していてもよいことを意味する。

10

20

30

40

50

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ の炭化水素基の炭素数の合計は、8～64であるが、好ましくは16以上、より好ましくは24以上であり、好ましくは56以下、より好ましくは48以下である。

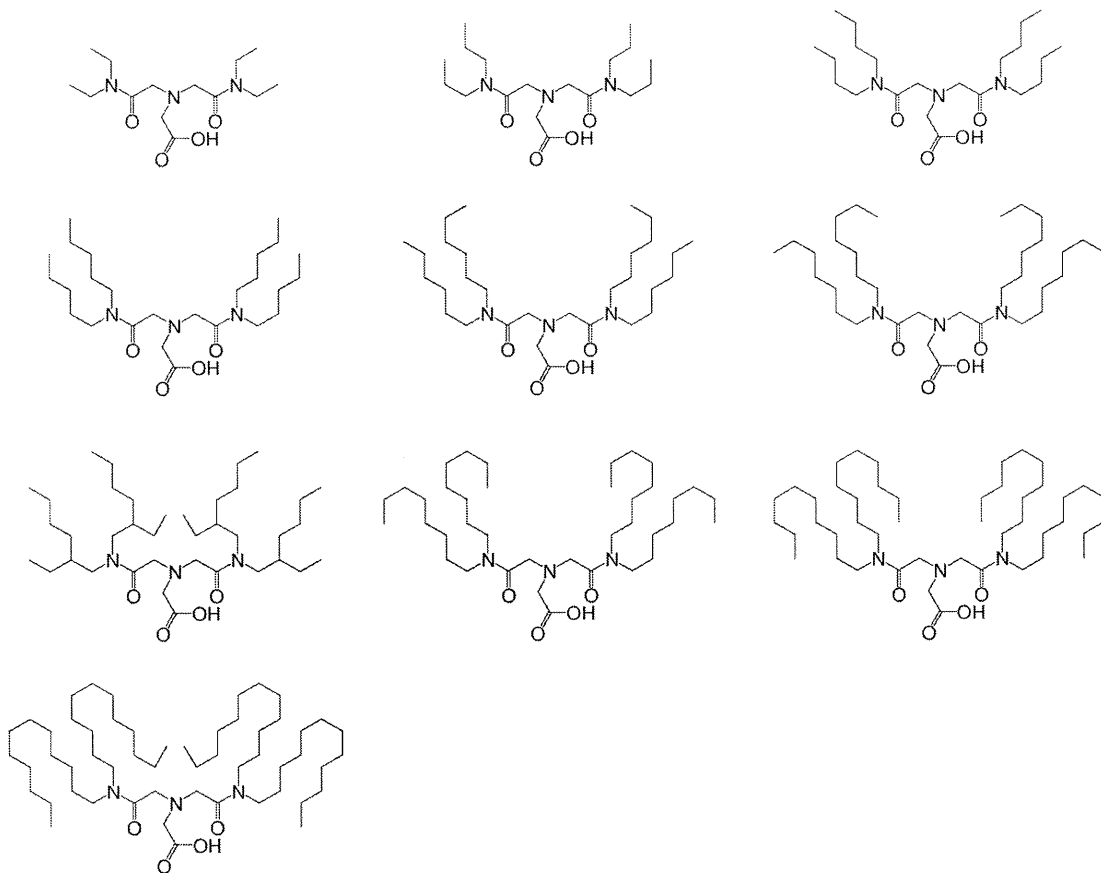
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ の炭化水素基のそれぞれの炭素数は、通常2以上、好ましくは4以上、より好ましくは6以上であり、通常16以下、好ましくは14以下、より好ましくは12以下である。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ としては、エチル基(-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、*n*-プロピル基(-<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)、*i*-プロピル基(-<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)、*n*-ブチル基(-<sup>n</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、*t*-ブチル基(-<sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、*n*-ペンチル基(-<sup>n</sup>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)、*n*-ヘキシル基(-<sup>n</sup>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)、*n*-ヘプチル基(-<sup>n</sup>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)、*n*-オクチル基(-<sup>n</sup>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)、2-エチルヘキシル基(-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、*n*-ノニル基(-<sup>n</sup>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>)、*n*-デシル基(-<sup>n</sup>C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)、*n*-ウンデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>)、*n*-ドデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)、*n*-トリデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>)、*n*-テトラデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>)、*n*-ペンタデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>)、*n*-ヘキサデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)、シクロヘキシル基(-<sup>c</sup>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)、フェニル基(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、ナフチル基(-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)等が挙げられる。この中でも、*n*-ヘキシル基(-<sup>n</sup>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)、*n*-オクチル基(-<sup>n</sup>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)、2-ジエチルヘキシル基(-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、*n*-デシル基(-<sup>n</sup>C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)、*n*-ドデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)等が特に好ましい。

【0013】

本発明の化合物等としては、下記式で表されるものが挙げられる。

【化4】



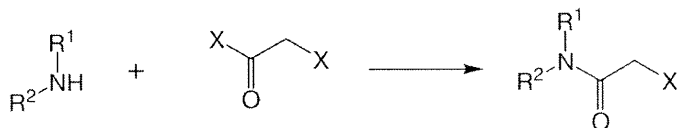
また、一般式(1)で表される化合物から形成される塩の種類としては、アンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等が挙げられる。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の化合物等の製造方法は、特に限定されず、公知の有機合成法を適宜組み合わせることで製造することができるが、下記 ( i ) ~ ( i i i ) の工程を含む製造方法が挙げられる。

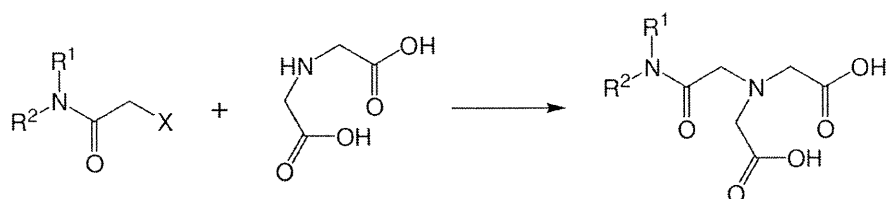
( i ) 2 - ハロゲン化アセチルハライドに対するジアルキルアミンの求核置換反応によって、2 - ハロゲノ - N , N - ジアルキルアセトアミドを得る工程。

## 【 化 5 】



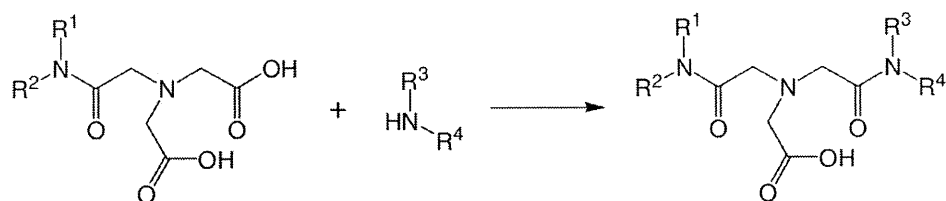
( i i ) 2 - ハロゲノ - N , N - ジアルキルアセトアミドに対するイミノジ酢酸の求核置換反応によって、ニトリロ三酢酸誘導体を得る工程。

## 【 化 6 】



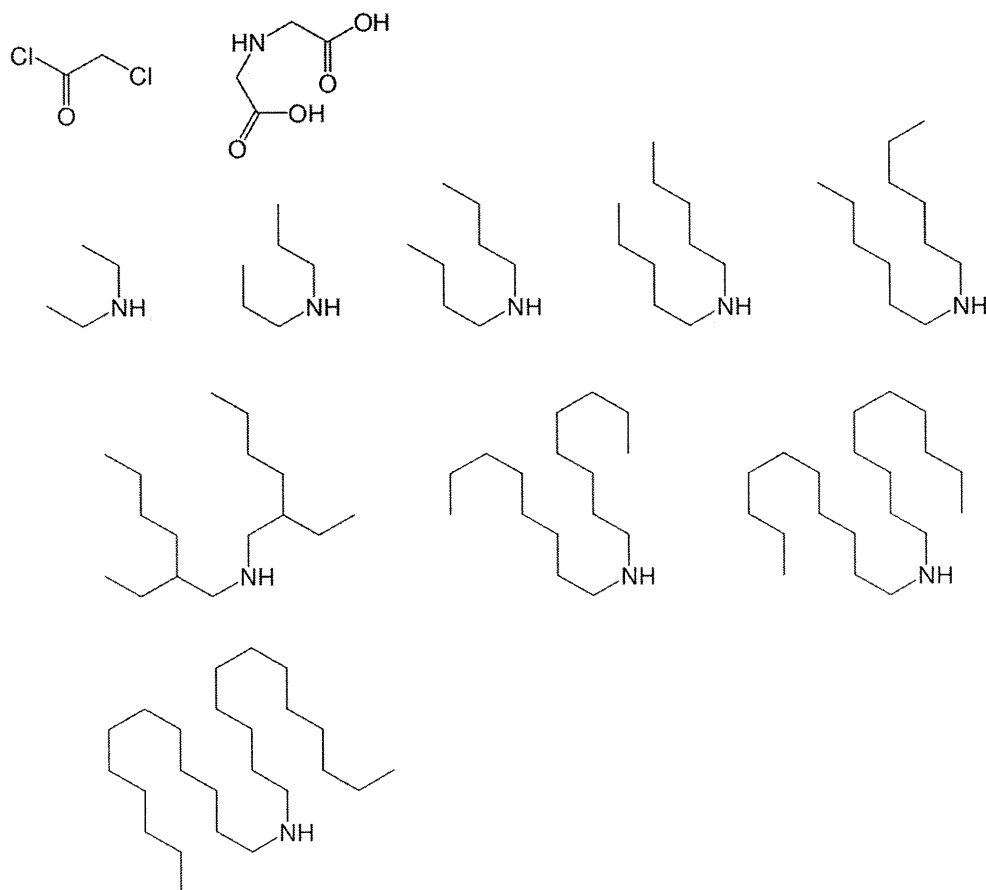
( i i i ) ニトリロ三酢酸誘導体の 1 つのカルボキシル基をジアルキルアミンでアミド化することによって、本発明の化合物等を得る工程。

## 【 化 7 】



なお、下記式で表される化合物は、市販されており、適宜入手して一般式 ( 1 ) に該当する幅広い化合物を製造することができる。

## 【化 8】



## 【0015】

<抽出剤>

本発明の化合物等が、レアメタルや貴金属等の有価金属や毒性の高い有害金属を抽出するための抽出剤として非常に好適であることを前述したが、本発明の化合物等からなり、アルカリ金属元素以外の金属元素を抽出するための抽出剤（以下、「本発明の抽出剤」と略す場合がある。）も本発明の一態様である。

30

以下、本発明の抽出剤について、詳細に説明する。

## 【0016】

本発明の抽出剤が抽出対象とする金属元素は、アルカリ金属元素以外の金属元素であれば特に限定されないが、

マグネシウム元素（Mg）、カルシウム元素（Ca）、ストロンチウム元素（Sr）、バリウム元素（Ba）等の第2族元素（アルカリ土類金属元素）；

スカンジウム元素（Sc）、イットリウム元素（Y）等の第3族元素；

チタン元素（Ti）、ジルコニウム元素（Zr）、ハフニウム元素（Hf）等の第4族元素；

40

バナジウム元素（V）、ニオブ元素（Nb）、タンタル元素（Ta）等の第5族元素；

クロム元素（Cr）、モリブデン元素（Mo）、タングステン元素（W）等の第6族元素；

マンガン元素（Mn）、テクネチウム元素（Tc）、レニウム元素（Re）等の第7族元素；

鉄元素（Fe）、ルテニウム元素（Ru）、オスミウム元素（Os）等の第8族元素；

コバルト元素（Co）、ロジウム元素（Rh）、イリジウム元素（Ir）等の第9族元素；

ニッケル元素（Ni）、パラジウム元素（Pd）、白金元素（Pt）等の第10族元素

；

50

銅元素 (Cu)、銀元素 (Ag)、金元素 (Au) 等の第 11 族元素；  
 亜鉛元素 (Zn)、カドミウム元素 (Cd)、水銀元素 (Hg) 等の第 12 族元素；  
 アルミニウム元素 (Al)、ガリウム元素 (Ga)、インジウム元素 (In)、タリウム元素 (Tl) 等の第 13 族元素；  
 ゲルマニウム元素 (Ge)、スズ元素 (Sn)、鉛元素 (Pb) 等の第 14 族元素；  
 ヒ素元素 (As)、アンチモン元素 (Sb)、ビスマス元素 (Bi) 等の第 15 族元素；

ランタン元素 (La)、セリウム元素 (Ce)、プラセオジウム元素 (Pr)、ネオジウム元素 (Nd)、プロメチウム元素 (Pm)、サマリウム元素 (Sm)、ユウロピウム元素 (Eu)、ガドリニウム元素 (Gd)、テルビウム元素 (Tb)、ジスプロシウム元素 (Dy)、ホルミウム元素 (Ho)、エルビウム元素 (Er)、ツリウム元素 (Tm)、イッテルビウム元素 (Yb)、ルテチウム元素 (Lu) 等のランタノイド；

アクチニウム元素 (Ac)、トリウム元素 (Th)、プロトアクチニウム元素 (Pa)、ウラン元素 (U)、ネプツニウム元素 (Np)、プルトニウム元素 (Pu)、アメリシウム元素 (Am)、キュリウム元素 (Cm)、バークリウム元素 (Bk)、カリホルニウム元素 (Cf)、アインスタイニウム元素 (Es)、フェルミウム元素 (Fm)、メンデレビウム元素 (Md)、ノーベリウム元素 (No)、ローレンシウム元素 (Lr) 等のアクチノイド  
 が挙げられる。

この中でも、スカンジウム元素 (Sc)、ニッケル元素 (Ni)、銅元素 (Cu)、コバルト元素 (Co)、ガリウム元素 (Ga)、インジウム元素 (In)、ルテニウム元素 (Ru)、オスミウム元素 (Os)、ロジウム元素 (Rh)、イリジウム元素 (Ir)、パラジウム元素 (Pd)、白金元素 (Pt)、金元素 (Au)、鉄元素 (Fe)、カドミウム元素 (Cd)、水銀元素 (Hg)、鉛元素 (Pb)、チタン元素 (Ti)、ジルコニウム元素 (Zr)、ハフニウム元素 (Hf)、バナジウム元素 (V)、ニオブ元素 (Nb)、タンタル元素 (Ta)、モリブデン元素 (Mo)、タングステン元素 (W)、レニウム元素 (Re) が好ましく、スカンジウム元素 (Sc)、ニッケル元素 (Ni)、銅元素 (Cu)、コバルト元素 (Co)、ガリウム元素 (Ga)、インジウム元素 (In) ルテニウム元素 (Ru)、オスミウム元素 (Os)、ロジウム元素 (Rh)、イリジウム元素 (Ir)、パラジウム元素 (Pd)、白金元素 (Pt)、金元素 (Au) がより好ましく、スカンジウム元素 (Sc)、ニッケル元素 (Ni)、銅元素 (Cu)、コバルト元素 (Co)、ガリウム元素 (Ga)、インジウム元素 (In) が特に好ましい。

#### 【0017】

本発明の抽出剤は、イオン交換等の固相抽出法、溶媒抽出法等の何れの抽出法に利用してもよいが、溶媒抽出法に利用することが好ましい。

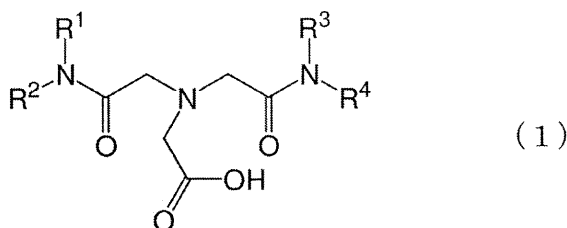
#### 【0018】

##### < 金属元素の抽出方法 >

本発明の抽出剤を溶媒抽出法に利用することが好ましいことを前述したが、溶媒抽出法、即ち、抽出対象となる金属元素を含む水溶液を準備する準備工程（以下、「準備工程」と略す場合がある。）並びに下記一般式（1）で表される化合物又はその塩の存在下、前記準備工程で準備した水溶液と有機溶媒を接触させて、抽出対象となる金属元素を抽出する液液接触工程（以下、「液液接触工程」と略す場合がある。）を含む金属元素の抽出方法（以下、「本発明の抽出方法」と略す場合がある。）も本発明の一態様である。



## 【化 9】



(式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ の炭化水素基の炭素数の合計が、8～64である。) 10

なお、「一般式(1)で表される化合物又はその塩の存在下」とは、通常有機溶媒に一般式(1)で表される化合物又はその塩が存在していることを意味し、予め有機溶媒に含有させていても、或いは水溶液と有機溶媒を接触させるときに別途一般式(1)で表される化合物又はその塩を添加するものであってもよいものとする。

また、「抽出対象となる金属元素」は、本発明の抽出剤において説明したものと同様のものが挙げられる。

以下、本発明の抽出方法について、詳細に説明する。

## 【0019】

準備工程は、抽出対象となる金属元素を含む水溶液を準備する工程であるが、準備方法は特に限定されず、抽出対象の金属元素を含む水溶液を入手しても、或いは抽出対象となる金属元素を含む水溶液を自ら調製してもよい。 20

## 【0020】

水溶液は、抽出対象となる金属元素を含むものであれば、その他については特に限定されないが、通常水溶液は抽出対象となる金属元素が抽出できる条件(非抽出対象となる金属元素も含む場合には、抽出対象となる金属元素の抽出率と非抽出対象となる金属元素の抽出率に差が生じる条件)に調製されるものであり、水溶液は酸性水溶液に調製されることが好ましい。

水溶液が酸性水溶液の場合のpHも特に限定されず、抽出対象となる金属元素、目的等に応じて適宜選択されるべきであるが、通常6.5以下、好ましくは6.0以下、より好ましくは5.0以下である。 30

例えば、抽出対象がスカンジウム元素(Sc)である場合のpHは、通常6.5以下、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.0以下である。

抽出対象がニッケル元素(Ni)である場合のpHは、通常6.5以下、好ましくは6.0以下、より好ましくは5.0以下である。

また、抽出対象の金属元素を含む酸性水溶液を自ら調製する場合、その調製方法は特に限定されず、抽出対象となる金属元素を含む水溶液に酸を添加して(pHを調製して)も、或いは抽出対象となる金属元素を溶解させるために酸性水溶液としてもよい。

なお、酸性水溶液に使用する酸の具体的種類は、特に限定されないが、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸等の無機酸が挙げられる。塩酸を使用する場合、水溶液は塩化物イオン( $Cl^-$ )を含み、硫酸を使用する場合、水溶液は硫酸イオン( $SO_4^{2-}$ )を含み、硝酸を使用する場合、水溶液は硝酸イオン( $NO_3^-$ )を含み、リン酸を使用する場合、水溶液はリン酸イオン( $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $H_2PO_4^-$ )を含み、亜リン酸を使用する場合、水溶液は亜リン酸イオン( $HPO_3^{2-}$ 、 $H_2PO_3^-$ )を含み、次亜リン酸を使用する場合、水溶液は次亜リン酸イオン( $H_2PO_2^-$ )を含むと表現することができる。 40

## 【0021】

液液接触工程は、本発明の抽出剤、即ち一般式(1)で表される化合物又はその塩の存在下、準備工程で準備した水溶液と有機溶媒を接触させて、抽出対象となる金属元素を抽出する液液接触工程であるが、液液接触工程の操作手順は、特に限定されず、液相抽出法 50

に利用される公知の操作手順を適宜選択することができる。例えば、任意の容器に水溶液と有機溶媒を投入し、振とう機等を用いて水溶液と有機溶媒を十分に混合した後、遠心分離によって相分離させて、分液を行うことが挙げられる。また、容器の代わりに向流抽出装置等の抽出装置や分液漏斗等の公知の抽出装置又は抽出器具を用いることもできる。

また、一般式(1)で表される化合物又はその塩の存在下で水溶液と有機溶媒を接触させる方法は、例えば下記(イ)～(ハ)の方法が挙げられる。

(イ)一般式(1)で表される化合物又はその塩を含む有機溶媒溶液を、容器内等で水溶液と接触させる方法。

(ロ)一般式(1)で表される化合物又はその塩を含む水溶液を、容器内等で有機溶媒と接触させる方法。

(ハ)一般式(1)で表される化合物又はその塩と水溶液と有機溶媒をそれぞれ容器等に投入し、接触させる方法。

この中でも、(イ)の方法が特に好ましい。

#### 【0022】

一般式(1)で表される化合物又はその塩の使用量(存在量)は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、有機溶媒中の濃度として、通常0.01～1.1 mol/Lの範囲であり、好ましくは0.1～0.5 mol/Lの範囲である。

#### 【0023】

有機溶媒としては、ケロシン等の石油系溶媒；ヘキサン、イソオクタン、ドデカン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒；ドデシルアルコール、オクタノール等の高級アルコール系溶媒等を挙げることができる。なお、有機溶媒は、単独でも2種以上を混合して使用してもよい。

#### 【0024】

接触させる水溶液と有機溶媒の容積比(水溶液/有機溶媒)は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、通常1以上である。

#### 【0025】

本発明の抽出方法は、前述の準備工程及び液液接触工程を含むものであれば、その他については特に限定されないが、さらに下記の分液工程及び逆抽出工程を含むことが特に好ましい。

- ・液液接触工程で接触させた水溶液と有機溶媒を分液する分液工程
- ・分液工程で分液した有機溶媒に、分液工程で分液した水溶液とは別の水溶液を接触させて逆抽出する逆抽出工程

#### 【0026】

分液工程で分液した水溶液とは別の水溶液は、逆抽出に利用できるものであれば特に限定されないが、酸性水溶液、又はエチレンジアミン四酢酸(EDTA)若しくはチオ尿素等の錯化剤を含む水溶液が好ましい。なお、酸性水溶液の場合、そのpHは、準備工程で準備した酸性水溶液のpHよりも低く調整されていることが好ましく、その水素イオン濃度は0.1 mol/L以上、より好ましくは0.2 mol/L以上である。なお、使用する酸としては、特に限定されないが、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸等の無機酸が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0027】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

#### 【0028】

<実施例1：テトラオクチルニトリロ酢酸ジアセトアミド(TONTADA)の合成>  
下記反応式で表される反応によって、2-クロロ-N,N-ジオクチルアセトアミド(以下、「CIDOA」と略す場合がある。)を合成した。

10

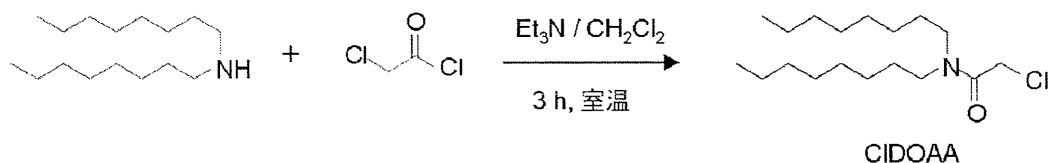
20

30

40

50

## 【化10】

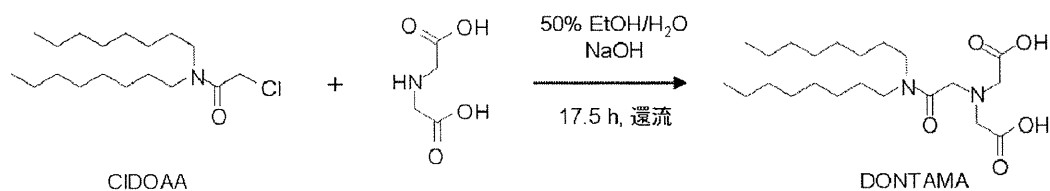


ジオクチルアミン 25 g (101 mmol) を 100 mL の脱水ジクロロメタンに溶解させ、さらにトリエチルアミン 10.32 g (101 mmol) を加えて氷浴で撹拌した。この溶液に脱水ジクロロメタン 10 mL に溶解させた塩化クロロアセチル 14.1 g (121 mmol) を、氷浴中アルゴン置換の下、ゆっくり滴下した。滴下後、室温で3時間撹拌して反応を終了した。反応後、0.1 mol/L 塩酸 100 mL で3回、超純水 100 mL で4回分液を行い、回収した有機相を硫酸ナトリウムで脱水した。硫酸ナトリウムをろ過し、エバポレーターにより溶媒を減圧留去した。さらに、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒 ヘキサン：酢酸エチル = 3：1）により精製を行った。溶媒を完全に減圧留去し、黄色粘性液体 28.1 g (収率：87.5%) を得た。得られた合成物を核磁気共鳴法 (NMR)、元素分析、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装置 (MALDI-TOF/MS) を用いて同定したところ、2-クロロ-N,N'-ジオクチルアセトアミド (CIDOAA) であることを確認した。

## 【0029】

下記反応式で表される反応によって、2,2'-(2-(ジオクチルアミノ)-2-オクソエチルアザンジイル)二酢酸 (以下、「DONTAMA」と略す場合がある。) を合成した。

## 【化11】

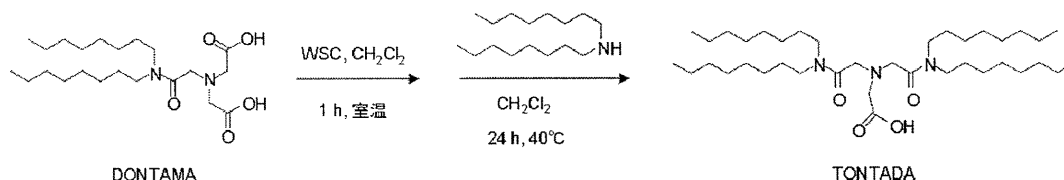


水酸化ナトリウム 3.3 g (80 mmol) を超純水 250 mL に溶解し、さらにイミノジ酢酸 10.65 g (80 mmol) を溶解させた。溶解後、5 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を 12 mL、pH 試験紙が青色になるまで加え、さらにエタノール 230 mL を加えて撹拌した。CIDOAA 12.7 g (40 mmol) をエタノール 20 mL に溶解させ、アルゴン置換後、室温で撹拌しながらゆっくり滴下した。滴下後、85 で 17.5 時間還流した。還流中、pH が 11 程度になるように随時 5 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加え、さらに同体積のエタノールを加えた。反応溶液からエバポレーターによりエタノールのみ留去した。残った水溶液をジエチルエーテル 100 mL で3回分液を行った。得られた水溶液を撹拌しながら 3 mol/L 塩酸 30 mL を加え、生じた白色沈殿物をろ過により回収した。得られた沈殿物を超純水 100 mL で2回洗浄し、真空乾燥後、アセトンとヘキサンを用いて再沈殿により精製を行い、白色粉末 12.9 g (収率：77.8%) を得た。得られた合成物を核磁気共鳴法 (NMR)、元素分析、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装置 (MALDI-TOF/MS) を用いて同定したところ、2,2'-(2-(ジオクチルアミノ)-2-オクソエチルアザンジイル)二酢酸 (DONTAMA) であることを確認した。

## 【0030】

下記反応式で表される反応によって、テトラオクチルニトリロ酢酸ジアセトアミド (以下、「TONTADA」と略す場合がある。) を合成した。

## 【化12】



合成したDONTAMA 4.35 g (10.5 mmol)を120 mLの脱水ジクロロメタンに懸濁させた。水溶性カルボジイミド(WSC) 2.16 g (11.04 mmol)を脱水ジクロロメタン120 mLに溶かし、室温で攪拌しながらアルゴン置換の下、ゆっくり滴下し、1時間攪拌を行った。攪拌後、ジオクチルアミン2.72 g (11.04 mmol)を脱水ジクロロメタン10 mLに溶かし、室温で攪拌しながらアルゴン置換の下、ゆっくり滴下した。滴下後、40 で24時間還流した。反応後、1 mol/L塩酸200 mLで3回、超純水200 mLで4回分液を行い、回収した有機相を硫酸ナトリウムで脱水した。硫酸ナトリウムをろ過し、エバポレーターにより溶媒を減圧留去した。さらに、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、展開溶媒 酢酸エチル)により精製を行った。溶媒を完全に減圧留去し、無色透明液体4.31 g (収率: 64.3%)を得た。得られた合成物を核磁気共鳴法(NMR)、元素分析、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装置(MALDI-TOF/MS)を用いて同定したところ、テトラオクチルニトリロ酢酸ジアセトアミド(TONTADA)であることを確認した。なお、図1に<sup>1</sup>H NMRの結果を示す。

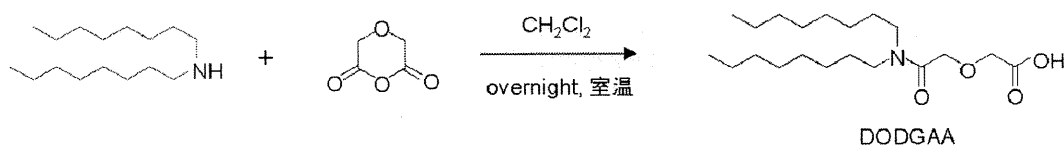
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 ): 0.88 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 40 H, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.52 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.10 (t, 4 H, CH<sub>2</sub>N), 3.30 (t, 4 H, CH<sub>2</sub>N), 3.48 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>COOH), 3.67 (s, 4 H, NCH<sub>2</sub>C=O)。

## 【0031】

<比較例1: ジオクチルジグリコールアミド酸(DODGAA)の合成>

比較例1として、ジオクチルジグリコールアミド酸(以下、「DODGAA」と略す場合がある。)を準備した。DODGAAは、下記反応式で表される反応によって合成した。なお、DODGAAの合成方法については、本発明者らが既に報告している非特許文献1を参照することができる。

## 【化13】



無水ジグリコール酸4.17 g (0.036 mol)を三角フラスコに入れ、40 mLのジクロロメタンに懸濁させた。滴下漏斗にジクロロメタン10 mLに溶解させたオクチルアミン7 g (0.0284 mol)を入れ、氷浴の下、攪拌しながらゆっくり滴下した。滴下後、室温で一晩攪拌し、溶液が透明になっていることを確認し、反応を終了した。超純水で中性になるまで4回分液を行い、水溶性不純物を除去した。分液後の溶液を硫酸ナトリウムで脱水し、硫酸ナトリウムを濾過により取り除いた。エバポレーターにより溶媒を減圧留去した後、真空ポンプで完全に溶媒を除去した。ヘキサンで溶液が透明になるまで3回再結晶を行い、凍結乾燥機で完全に乾燥させた。白色粉末。収量9.57 g、収率94.2%。得られた合成物は元素分析及び<sup>1</sup>H NMRにより、DODGAAであることを確認した。

## 【0032】

<実施例2: TONTADAを用いた金属イオンの抽出>

アルカリ金属(Li、Na、K、Rb、Cs)、アルカリ土類金属(Mg、Ca、Sr

、Ba)、希土類金属(Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、遷移金属(Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Re)、貴金属(Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au)、典型金属(Al、Zn、Cd、In、Hg、Tl、Pb)をそれぞれ0.01mM含んだpH-1.0~6.5の水溶液を調製した。このとき、pH1.0~6.5の水溶液は2-モルホリノエタンスルホン酸(MES)緩衝液に硝酸又は水酸化ナトリウム水溶液を加えて調製した。pH1.0以下の水溶液については硝酸のみで調製した。但し、Naの抽出実験では、水酸化ナトリウムの代わりに水酸化リチウムを用いた。また、Hf、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Auの抽出実験では、0.1M塩化ナトリウムを含んだ酢酸ナトリウム緩衝液に0.1M塩酸を加えてpH1.0~6.5に調整し、pH1.0以下の水溶液については塩酸のみで調製した。調製した水溶液と、それと同体積の10mM TONTADAを含むイソオクタン溶液を混合し、25℃で30分間以上激しく振盪した。振盪後、両相を分取し、分取した水相はpH測定を行い、硝酸水溶液で希釈後、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)又は誘導プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)を用いて、各金属イオンの濃度を測定した。

### 【0033】

一方、分取した有機相と、それと同体積の逆抽出水溶液を混合し、25℃で30分間以上激しく振盪することで逆抽出を行った。逆抽出溶液は1M又は5M硝酸を用いた。但し、Hf、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Auについては、1M塩酸、1Mチオ尿素水溶液、又は0.2MEDTA水溶液を用いた。また、Ti、V、Zr、Nb、Mo、Ta、W、Reについては、1M硝酸又は0.2MEDTA水溶液を用いた。逆抽出相中の金属イオン濃度をICP-MS又はICP-AESを用いて測定した。得られた金属イオン濃度から抽出率を、有機相中の物質質量/初期条件の物質質量×100で定義し、算出した。TONTADAを用いた56金属イオンの抽出挙動を図2に示す。図2の横軸は水相の抽出後のpH、縦軸は抽出率(単位:%)、黒丸がTONTADAを用いた抽出率の結果である。

### 【0034】

<比較例2：DODGAAを用いた金属イオンの抽出>

水相のpHを0.0~6.0に調整し、抽出剤DODGAAをイソオクタン(5%1-オクタノール)に溶解した有機相を用いたこと以外は、実施例2と同じ方法で抽出実験を行った。結果を図2に示す。なお、図2の白丸がDODGAAを用いた抽出率の結果である。

### 【0035】

アルカリ金属(Li、Na、K、Rb、Cs)は、TONTADA及びDODGAAのどちらを用いてもほとんど抽出されなかった。

Mgの場合、TONTADAを用いるとpH5.9以上で少なくとも抽出率が60%を超え、pH6.4で抽出率が90%に達した。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

Caの場合、TONTADAを用いるとpH4.5以上で少なくとも抽出率が60%を超え、pH4.9以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

Srの場合、TONTADAを用いるとpH5.2以上で少なくとも抽出率が60%を超え、pH6.1以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

Baの場合、TONTADAを用いるとpH5.2以上で少なくとも抽出率が65%を超え、pH5.9以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

### 【0036】

Scの場合、TONTADAを用いるとpH-0.2以上で少なくとも抽出率が40%

を超え、pH 0.4 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Yの場合、TONTADAを用いるとpH 1.9 以上で少なくとも抽出率が50%を超え、pH 2.9 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

Laの場合、TONTADAを用いるとpH 2.6 以上で少なくとも抽出率が60%を超え、pH 3.3 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能はほとんど同じであった。

Ceの場合、TONTADAを用いるとpH 2.2 以上で少なくとも抽出率が60%を超え、pH 3.1 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能はほとんど同じであった。 10

Prの場合、TONTADAを用いるとpH 2.2 以上で少なくとも抽出率が70%を超え、pH 3.1 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能はほとんど同じであった。

Ndの場合、TONTADAを用いるとpH 2.2 以上で少なくとも抽出率が70%を超え、pH 3.1 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

Smの場合、TONTADAを用いるとpH 1.9 以上で少なくとも抽出率が60%を超え、pH 2.6 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。 20

Euの場合、TONTADAを用いるとpH 1.9 以上で少なくとも抽出率が70%を超え、pH 2.6 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

Gdの場合、TONTADAを用いるとpH 1.9 以上で少なくとも抽出率が60%を超え、pH 2.6 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

Tbの場合、TONTADAを用いるとpH 1.9 以上で少なくとも抽出率が70%を超え、pH 2.6 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

Dyの場合、TONTADAを用いるとpH 1.9 以上で少なくとも抽出率が70%を超え、pH 2.6 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。 30

Hoの場合、TONTADAを用いるとpH 1.9 以上で少なくとも抽出率が70%を超え、pH 2.6 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

Erの場合、TONTADAを用いるとpH 1.9 以上で少なくとも抽出率が65%を超え、pH 2.6 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

Tmの場合、TONTADAを用いるとpH 1.9 以上で少なくとも抽出率が70%を超え、pH 2.6 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。 40

Ybの場合、TONTADAを用いるとpH 1.9 以上で少なくとも抽出率が70%を超え、pH 2.6 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

Luの場合、TONTADAを用いるとpH 1.9 以上で少なくとも抽出率が75%を超え、pH 2.4 以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が若干低下した。

#### 【0037】

Tiの場合、TONTADAを用いるとpH 4.1 以上pH 6.0 以下の範囲で少なくとも抽出率が75%を超え、特にpH 4.4 以上pH 5.2 以下の範囲で少なくとも抽出 50

率が90%を超えた。DODGAAと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Vの場合、TONTADAを用いるとpH0.5以上pH6.0以下の範囲で少なくとも抽出率が40%を超え、特にpH1.6以上pH3.8以下の範囲で少なくとも抽出率が95%を超えた。DODGAAと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Crの場合、TONTADAを用いるとpH5.0以上で少なくとも抽出率が55%を超え、pH5.6以上で少なくとも抽出率が90%を超えた。DODGAAと比較して、抽出能が若干向上した。

Mnの場合、TONTADAを用いるとpH3.9以上で少なくとも抽出率が50%を超え、pH4.7以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が大幅に向上した。

10

Feの場合、TONTADAを用いるとpH0.6以上で少なくとも抽出率が40%を超え、pH1.2以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Coの場合、TONTADAを用いるとpH2.6以上で少なくとも抽出率が50%を超え、pH3.3以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Niの場合、TONTADAを用いるとpH2.0以上で少なくとも抽出率が40%を超え、pH2.8以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Cuの場合、TONTADAを用いるとpH1.1以上で少なくとも抽出率が40%を超え、pH1.7以上で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が大幅に向上した。

20

Zrの場合、TONTADAを用いるとpH0.0以上pH2.0以下で少なくとも抽出率が30%を超え、pH4.1以上pH6.0以下の範囲で少なくとも抽出率が90%を超えた。DODGAAと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Nbの場合、TONTADAを用いるとpH0.0以上pH6.0以下の範囲で少なくとも抽出率が30%を超え、特にpH4.1以上pH5.2以下の範囲で少なくとも抽出率が65%を超えた。DODGAAと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Moの場合、TONTADAを用いるとpH1.0以上pH4.9以下の範囲で少なくとも抽出率が94%を超えた。DODGAAと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

30

Hfの場合、TONTADAを用いるとpH1.0以上pH5.4以下の範囲で定量的な抽出が起こった。DODGAAと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Taの場合、TONTADAを用いるとpH1.0以上pH3.6以下の範囲で少なくとも抽出率が25%を超え、特にpH1.0以上pH2.9以下の範囲で少なくとも抽出率が80%を超えた。また、pH5.1以上pH6.0以下の範囲で少なくとも抽出率が50%を超えた。DODGAAと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Wの場合、TONTADAを用いるとpH1.0以上pH4.4以下の範囲で少なくとも抽出率が70%を超え、特にpH2.0以上pH4.1以下の範囲で少なくとも抽出率が95%を超えた。DODGAAと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Reの場合、TONTADAを用いるとpH0.0以上pH4.4以下の範囲で少なくとも抽出率が35%を超え、特にpH1.0以上pH3.0以下の範囲で少なくとも抽出率が90%を超えた。DODGAAと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

40

#### 【0038】

Ruの場合、TONTADAを用いるとpH0.5以上pH2.1以下の範囲で少なくとも抽出率が40%を超え、特にpH0.5以上pH1.5以下で少なくとも抽出率が70%を超えた。DODGAAと比較して、抽出挙動に大きな違いがあり、酸濃度が高いほど抽出率が向上した。

Rhの場合、TONTADAを用いるとpH0.0以上pH2.8以下の範囲で抽出が起こり、pH1付近で抽出率が20%に達した。DODGAAと比較して、抽出能が向上した。

50

P dの場合、T O N T A D Aを用いるとp H 0 . 0 以上p H 5 . 5 以下の範囲で定量的な抽出が起こった。D O D G A Aと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

A gの場合、T O N T A D Aを用いるとp H 4 . 2 以上で少なくとも抽出率が5 0 %を超え、p H 4 . 9 以上で少なくとも抽出率が8 0 %を超え、p H 5 . 7 で抽出率が9 8 %に達した。D O D G A Aと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

O sの場合、T O N T A D Aを用いるとp H - 0 . 7 以上p H 4 . 6 以下の範囲で少なくとも抽出率が8 0 %を超え、特にp H - 0 . 7 以上p H 4 . 2 以下で少なくとも抽出率が9 5 %を超えた。D O D G A Aと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

I rの場合、T O N T A D Aを用いるとp H - 0 . 3 以上p H 2 . 6 以下の範囲で少なくとも抽出率が4 0 %を超え、特にp H 0 . 5 以上p H 1 . 9 以下の範囲で少なくとも抽出率が8 0 %を超えた。D O D G A Aと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。 10

P tの場合、T O N T A D Aを用いるとp H - 0 . 7 以上p H 4 . 6 以下の範囲で少なくとも抽出率が3 0 %を超え、特にp H - 0 . 7 以上p H 3 . 7 以下で少なくとも抽出率が9 5 %を超えた。D O D G A Aと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

A uの場合、T O N T A D Aを用いるとp H - 0 . 7 以上p H 5 . 5 以下の範囲で少なくとも抽出率が7 0 %を超え、特にp H - 0 . 7 以上p H 4 . 6 以下で少なくとも抽出率が9 5 %を超えた。D O D G A Aと比較して、抽出能が大幅に向上した。

#### 【 0 0 3 9 】

A lの場合、T O N T A D Aを用いるとp H 3 . 4 以上で少なくとも抽出率が5 0 %を超え、p H 3 . 9 以上で定量的な抽出が起こった。D O D G A Aと比較して、抽出能が向上した。 20

Z nの場合、T O N T A D Aを用いるとp H 2 . 8 以上で少なくとも抽出率が5 5 %を超え、p H 3 . 5 以上で定量的な抽出が起こった。D O D G A Aと比較して、抽出能が大幅に向上した。

G aの場合、T O N T A D Aを用いるとp H 1 . 4 以上で少なくとも抽出率が5 5 %を超え、p H 2 . 0 以上で定量的な抽出が起こった。D O D G A Aと比較して、抽出能が大幅に向上した。

C dの場合、T O N T A D Aを用いるとp H 2 . 4 以上で少なくとも抽出率が5 0 %を超え、p H 3 . 3 以上で定量的な抽出が起こった。D O D G A Aと比較して、抽出能が大幅に向上した。 30

I nの場合、T O N T A D Aを用いるとp H 0 . 2 以上で少なくとも抽出率が5 0 %を超え、p H 0 . 8 以上で定量的な抽出が起こった。D O D G A Aと比較して、抽出能が大幅に向上した。

H gの場合、T O N T A D Aを用いるとp H 0 . 0 以上p H 5 . 7 以下の範囲で定量的な抽出が起こった。D O D G A Aと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

T lの場合、T O N T A D Aを用いるとp H 4 . 7 以上で抽出が起こり、p H 6 付近で抽出率が4 5 %に達した。D O D G A Aと比較して、抽出能が向上した。

P bの場合、T O N T A D Aを用いるとp H 1 . 8 以上で少なくとも抽出率が5 0 %を超え、p H 3 . 0 以上で定量的な抽出が起こった。D O D G A Aと比較して、抽出能が大幅に向上した。 40

#### 【 産業上の利用可能性 】

#### 【 0 0 4 0 】

本発明の化合物等は、レアメタルや貴金属等の有価金属や毒性の高い有害金属を抽出するための抽出剤として利用することができる。





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 2 2 B	17/00	(2006.01)	C 2 2 B	17/00	1 0 1
C 2 2 B	34/12	(2006.01)	C 2 2 B	34/12	
C 2 2 B	34/22	(2006.01)	C 2 2 B	34/22	
C 2 2 B	34/24	(2006.01)	C 2 2 B	34/24	
C 2 2 B	34/34	(2006.01)	C 2 2 B	34/34	
C 2 2 B	34/36	(2006.01)	C 2 2 B	34/36	
C 2 2 B	43/00	(2006.01)	C 2 2 B	43/00	1 0 2
C 2 2 B	58/00	(2006.01)	C 2 2 B	58/00	
C 2 2 B	59/00	(2006.01)	C 2 2 B	59/00	

(72)発明者 長縄 弘親

茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所内

(72)発明者 岡村 浩之

茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所内

審査官 伊藤 幸司

(56)参考文献 特開2017-095774(JP,A)

特開2014-105200(JP,A)

特開2010-101641(JP,A)

特開2013-216966(JP,A)

特開2014-224312(JP,A)

特開2002-001007(JP,A)

特開2013-166996(JP,A)

特開昭59-021797(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C

C 2 2 B

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )