

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6829805号  
(P6829805)

(45) 発行日 令和3年2月17日(2021.2.17)

(24) 登録日 令和3年1月27日(2021.1.27)

(51) Int. Cl.	F 1	
C 2 2 B 59/00 (2006.01)	C 2 2 B 59/00	
C 2 2 B 3/24 (2006.01)	C 2 2 B 3/24	
C 2 2 B 3/44 (2006.01)	C 2 2 B 3/44	I O 1 Z
B O 1 D 11/04 (2006.01)	B O 1 D 11/04	B
C O 2 F 1/62 (2006.01)	C O 2 F 1/62	Z
請求項の数 4 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-66813 (P2017-66813)  
(22) 出願日 平成29年3月30日(2017.3.30)  
(65) 公開番号 特開2018-168424 (P2018-168424A)  
(43) 公開日 平成30年11月1日(2018.11.1)  
審査請求日 令和2年2月7日(2020.2.7)

(出願人による申告)平成27年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「エネルギー・環境新技術先導プログラム/動静脈産業連携による循環制御型資源再生技術-情報技術を活用したレアメタル等金属を効率的にリサイクルする革新プロセスの開発-」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 301021533  
国立研究開発法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1  
(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 100113608  
弁理士 平川 明  
(74) 代理人 100126505  
弁理士 佐貫 伸一  
(74) 代理人 100131392  
弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

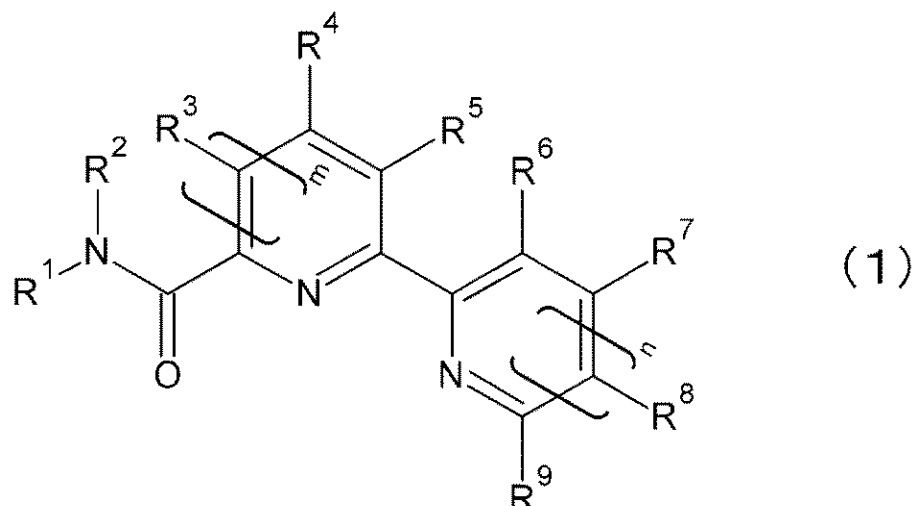
(54) 【発明の名称】希土類イオンの高精度相互分離法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

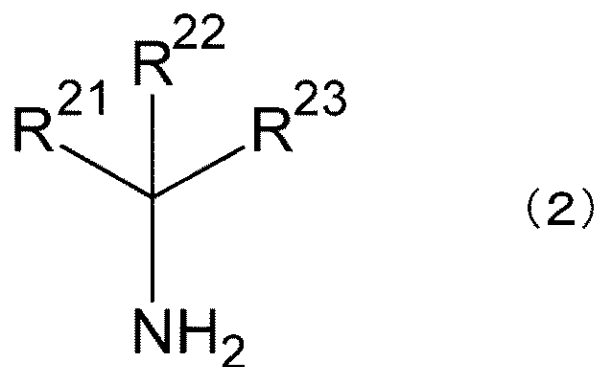
2種以上の希土類イオンを含む溶液に構造式(1)で表されるアミド基及び複素環窒素を有する多座配位子化合物を加え希土類イオンに構造式(1)が配位した錯体を形成する第一の錯体形成工程、続いて構造式(2)~(6)で表される単座配位子化合物なる群より選ばれる少なくとも1種を第一の錯体形成工程で得られた溶液に加えることで、性質の異なる錯体を形成する第二の錯体形成工程、第二の錯体形成工程で形成された、性質の異なる錯体を当該性質の相違に基づいて分離する分離工程、を含む、希土類イオンの分離方法。

## 【化 1】



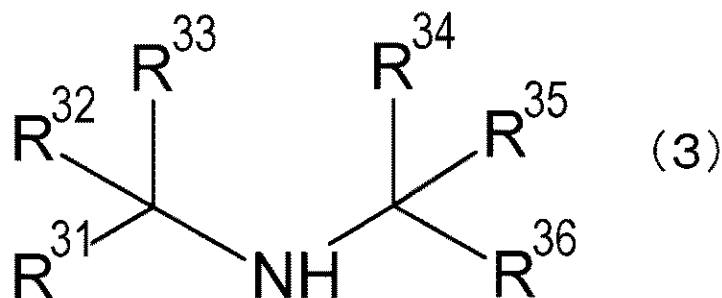
(式中、 $R^{1-4}$ 、 $R^{7-9}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表し、 $R^{5-6}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～19の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～11の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～15の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^3 \sim R^9$ は互いに結合して環を形成していてもよい。 $m$ 、 $n$ は各々独立して、0～2の整数を表す。)

## 【化 2】



(式中、 $R^{21-23}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{21} \sim R^{23}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

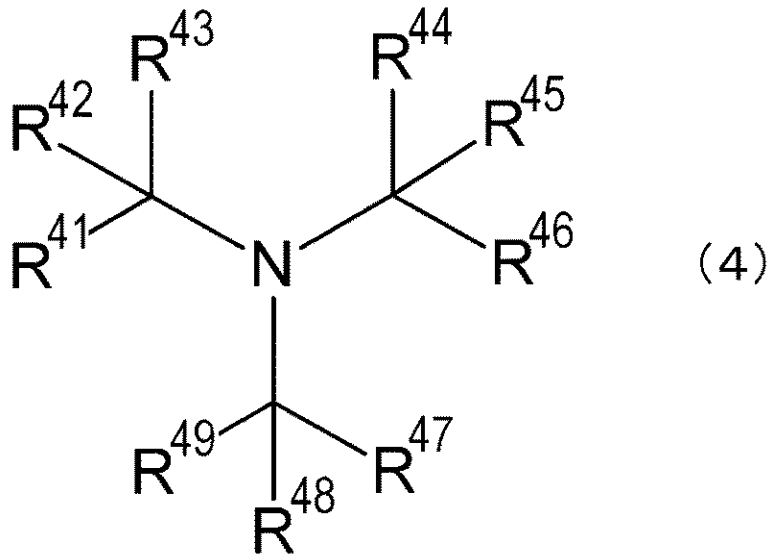
## 【化 3】



(式中、 $R^{31-36}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{31} \sim R$

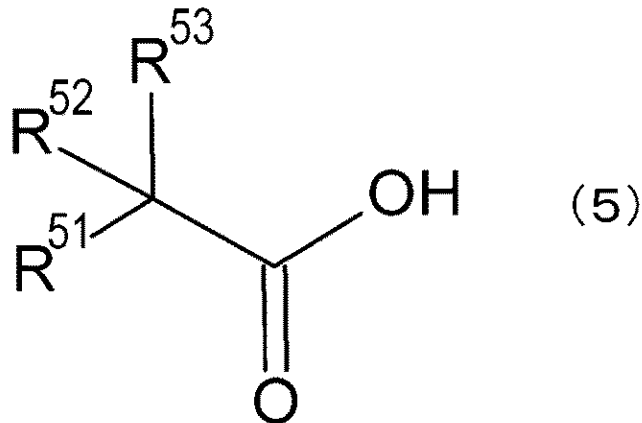
<sup>3 6</sup> は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化 4】



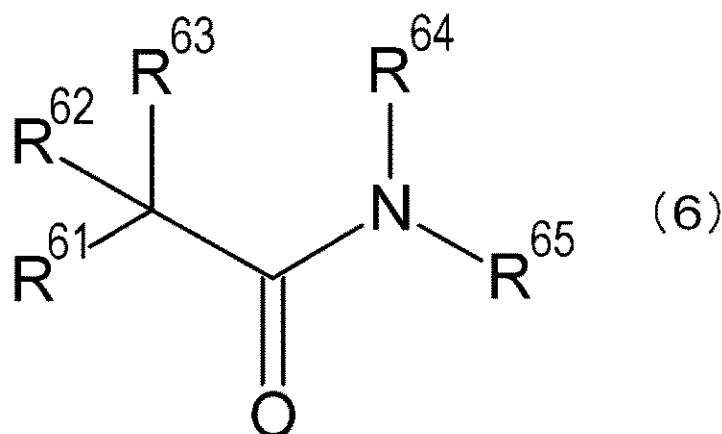
(式中、 $R^{41-49}$  は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数 1 ~ 18 の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{41} \sim R^{49}$  は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化 5】



(式中、 $R^{51-53}$  は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数 1 ~ 18 の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{51} \sim R^{53}$  は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化 6】



(式中、 $R^{61-65}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{61} \sim R^{65}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【請求項 2】

前記分離工程が、第二の錯体形成工程で得られた溶液から沈殿物を回収することを含む、請求項1に記載の希土類イオンの分離方法。

20

【請求項 3】

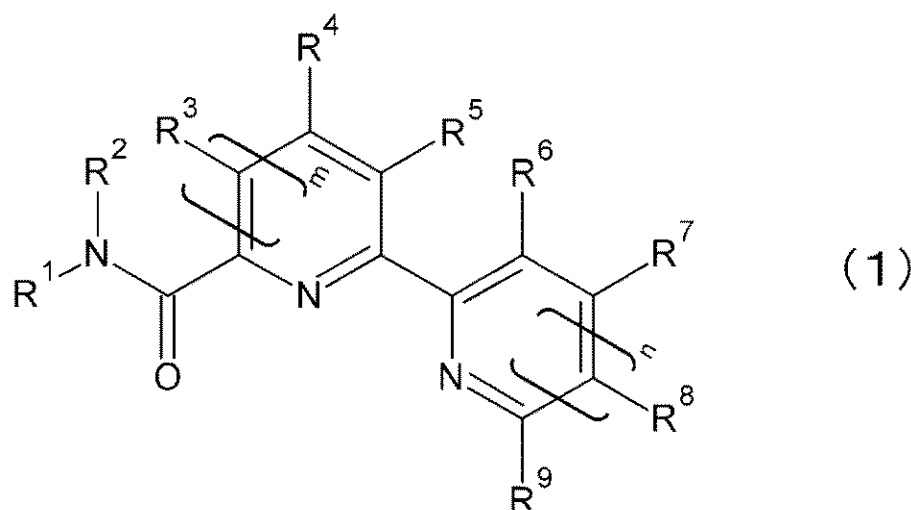
前記第二の錯体形成工程後の溶液又は分離工程により得られた物質を溶解させた溶液に、前記第一の錯体形成工程で使用したものと異なる構造式(1)で表される多座配位子化合物を加える工程、続いて上記の構造式(2)～(6)で表される化合物の少なくとも1種を加える工程をさらに含む、請求項1又は2に記載の希土類イオンの分離方法。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の方法に用いるための、構造式(1)で表されるアミド基及び複素環窒素を有する多座配位子化合物と、構造式(2)～(6)で表される単座配位子化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とを組み合わせることを特徴とする、希土類イオンの選択的回収試薬。

30

【化 7】

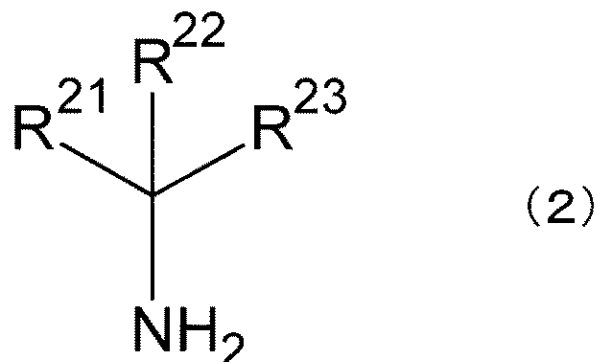


(式中、 $R^{1-4}$ 、 $R^{7-9}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表し、 $R^{5-6}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～19の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～11の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していても

50

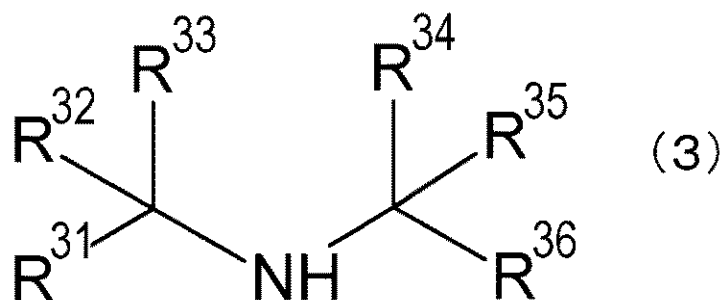
よい炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。R<sup>3</sup> ~ R<sup>9</sup> は互いに結合して環を形成していてもよい。m、n は各々独立して、0 ~ 2 の整数を表す。)

【化 8】



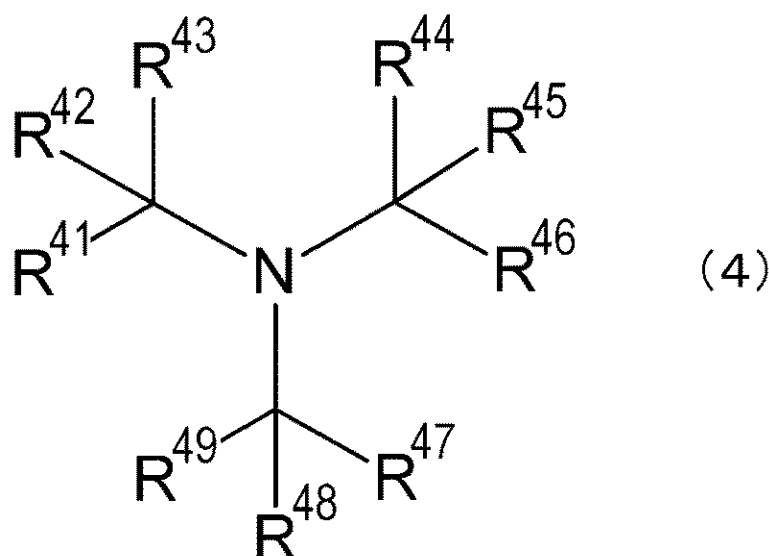
(式中、R<sup>21-23</sup> は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数 1 ~ 18 の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。R<sup>21-23</sup> は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化 9】



(式中、R<sup>31-36</sup> は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数 1 ~ 18 の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。R<sup>31-36</sup> は互いに結合して環を形成していてもよい。)

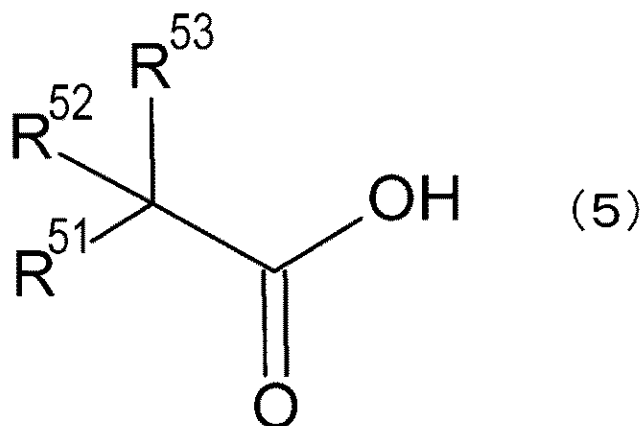
【化 10】



(式中、R<sup>41-49</sup> は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数 1 ~ 18 の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。R<sup>41-49</sup> は互いに結合して環を形成していてもよい。)

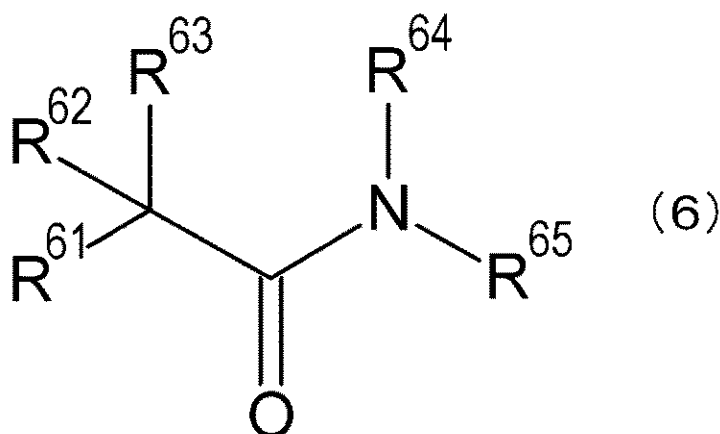
<sup>4 9</sup> は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化 1 1】



(式中、 $R^{51-53}$  は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数 1 ~ 18 の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{51} \sim R^{53}$  は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化 1 2】



(式中、 $R^{61-65}$  は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数 1 ~ 18 の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{61} \sim R^{65}$  は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオンサイズの近接した希土類イオンを高効率で相互分離し回収する技術に関する。

40

【背景技術】

【0002】

希土類元素は、希土類磁石、レーザー材料等に用いられており、特に希土類磁石は電気自動車や風力タービンなどに使用されるクリーンエネルギー産業に欠かせない素材であり、今後の需要増加が予想されている。さらに、希土類元素は産出地が偏在しており、供給量や価格の変動が大きいという資源リスクがあることから、最近では資源の保全を考えて、回収リサイクルすることの重要性が一層増加している。

【0003】

希土類元素は各元素が高純度で回収されることで、価値が上がることから、その相互分離技術の向上は必須である。しかしながら、希土類イオンの内、原子番号が 57 番 ~ 71

50

番の元素（ランタノイド）は、元素間で化学的性質が非常によく似ている。いずれも3価が安定であり、イオンサイズの差も極めて小さいことから、これらイオン間の相互分離は非常に困難である。

【0004】

混合物から特定の希土類金属を回収するための工業的に広く用いられている方法としては、鉍酸等の酸に溶解した液からの溶媒抽出法による回収がある。その代表的な抽出剤には、リン系の抽出剤であるジ-2-エチルヘキシルリン酸（D2EHPA）（非特許文献1、非特許文献2）や2-エチルヘキシルホスホン酸-モノ-2-エチルヘキシル（製品名：PC88A（大八化学製））がある（特許文献1）。この抽出剤はリンを含むため、劣化した抽出剤や水溶液に溶解した抽出剤による汚染を防ぐための高度な排水処理設備が必要である。故に最近では、リンを含まないジアルキルジグリコールアミド酸による抽出も行われている（特許文献2）。しかしながら、希土類イオンの相互分離係数は十分とは言えず、複雑な分離工程、分離設備の大規模化、有機溶剤の大量使用等の根本的な解決には至っていない。

【0005】

また、希土類イオンのサイズ差に着目した分離剤開発の研究例としては、クラウンエーテルのような環状化合物を用いた研究例（非特許文献3、非特許文献4）や、-ジケトンのような非環状の多座配位子の配位元素間のジオメトリーを変化させることでイオンサイズ選択性を持たせる試み（非特許文献5）がなされている。これにより、イオンサイズの小さい重希土類イオンに対する選択性を向上させるなどの成果は得られているものの、原子番号が近接した希土類イオン同士のような僅かなサイズ差を高分離係数で分けることは困難である。

【0006】

溶媒抽出法の短所である有機溶剤の大量使用を克服する方法の一つに、沈殿分離法がある。沈殿分離法は溶剤として有機化合物を使用せず、且つ操作が簡易である。しかしながら、希土類元素間の相互分離は極めて困難であり、軽希土類元素（原子番号57～63）と重希土類元素（原子番号64～71及び39のイットリウム）のグループ分離に用いられる程度であり、原子番号が近接した希土類元素の相互分離は非現実的である。（特許文献3、特許文献4）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】WO2013/128536

【特許文献2】特開2015-212423号公報

【特許文献3】WO2012/140998

【特許文献4】特開2016-11435号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】T. G. Lenz, M. Smutz, J. Inorg. Nucl. Chem, Vol. 30, 621 (1968).

【非特許文献2】C. A. Morais, V. S. T. Ciminelli, Hydrometallurgy, Vol. 73, 237 (2004).

【非特許文献3】Alexander, Chem. Rev., Vol. 95, 273 (1995).

【非特許文献4】Masuda, Y. Zhang, C. Yan, B. Li, Talanta, Vol. 46, 203 (1998).

【非特許文献5】S. Umetani, J. Alloys Compd., Vol. 408 412, 981 (2006).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、原子番号の近い希土類イオンの相互分離に関し、従来法である沈殿分離法や溶媒抽出法と比較して、著しく分離性能を向上させることができる新規な希土類イオン分離試薬及びこれを用いる希土類イオンの分離回収方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明者らは、2種類以上の希土類イオンが溶解した溶液に、アミド基と複素環窒素の両者を有する多座配位子化合物を加えると、複素環窒素部分の骨格構造が希土類イオンのサイズに合わせて微細に伸縮することで特定サイズの希土類イオンと強く結合し、この特定サイズの希土類イオンを境にそれより原子番号の小さい元素と大きい元素とで異なる2種の希土類錯体を形成することを錯体の単結晶X線構造解析により明らかにした。さらに酸素原子又は窒素原子を配位原子とする単座配位子化合物を加えると上記2種の希土類錯体のうち一方のみ分離可能なことを見出した。また、多座配位子化合物の構造を変化させることで、それによって形成される希土類錯体の構造も変化し、それに伴いイオンサイズの境界を移動させることも可能であることを見出した。よって、希土類錯体の構造変化が生じるイオンサイズの境界の位置が、特定の希土類イオンの原子番号の両隣にある多座配位子化合物を用いることで、特定の希土類イオンを選択的に分離回収することが可能になり、本発明を完成させた。

10

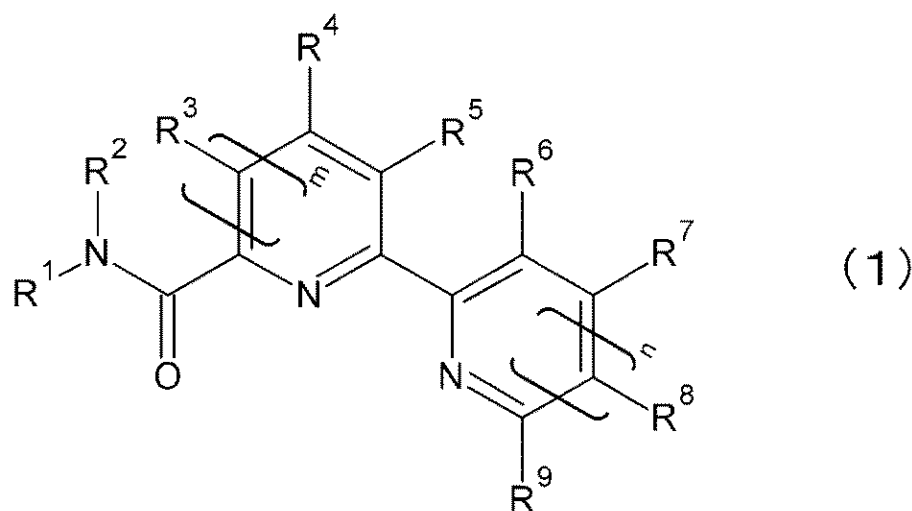
## 【0011】

本発明は以下の通りである。

< 1 > 2種類以上の希土類イオンを含む溶液に構造式(1)で表されるアミド基及び複素環窒素を有する多座配位子化合物を加え希土類イオンに構造式(1)が配位した錯体を形成する第一の錯体形成工程、続いて構造式(2)~(6)で表される単座配位子化合物なる群より選ばれる少なくとも1種を第一の錯体形成工程で得られた溶液に加えることで、性質の異なる錯体を形成する第二の錯体形成工程、第二の錯体形成工程で形成された、性質の異なる錯体を当該性質の相違に基づいて分離する分離工程、を含む、希土類イオンの分離方法。

20

## 【化1】

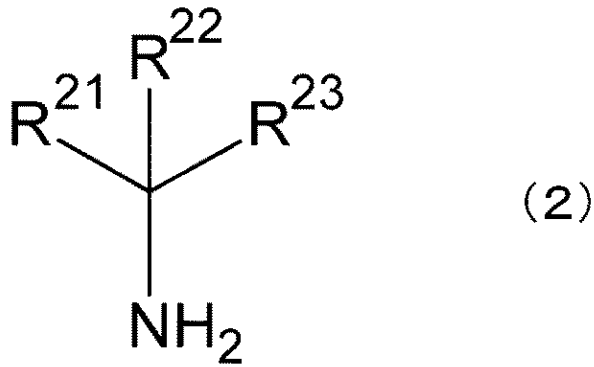


(式中、 $R^{1-4}$ 、 $R^{7-9}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1~18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3~10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6~14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表し、 $R^{5-6}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1~19の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3~11の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6~15の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^3 \sim R^9$ は互いに結合して環を形成していてもよい。 $m$ 、 $n$ は各々独立して、0~2の整数を表す。)

40

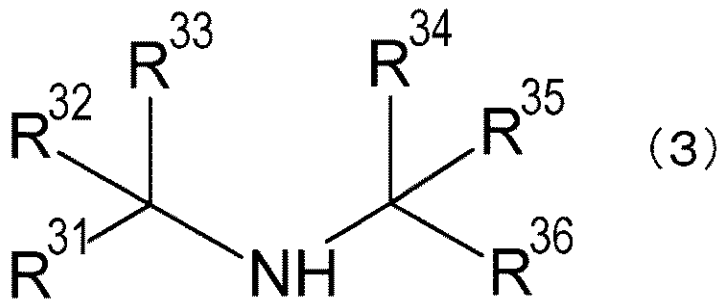


【化 2】



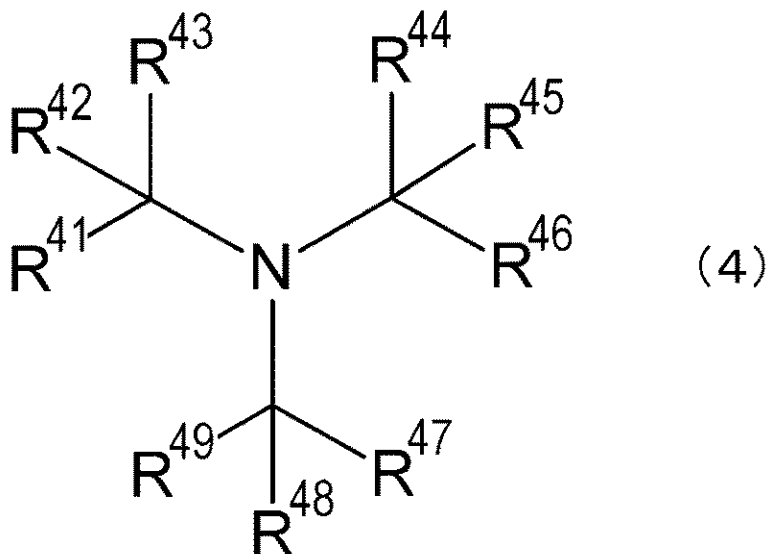
(式中、 $R^{21-23}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{21} \sim R^{23}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化 3】



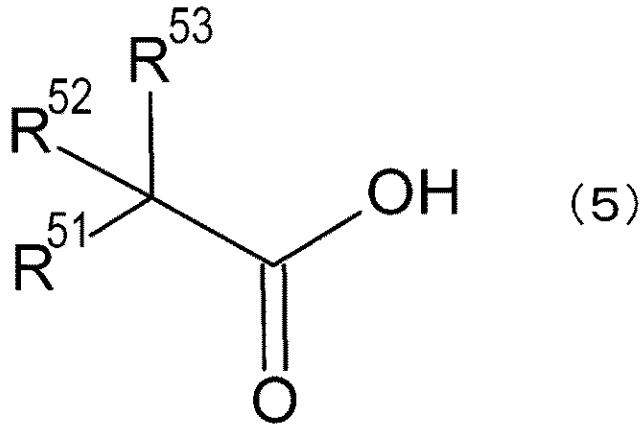
(式中、 $R^{31-36}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化 4】



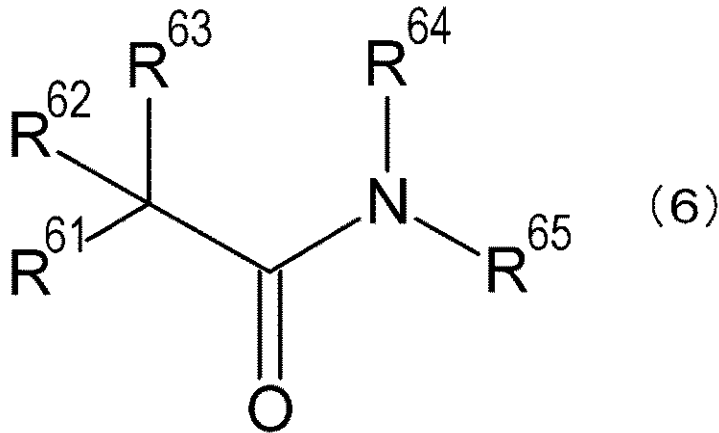
(式中、 $R^{41-49}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{41} \sim R^{49}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化5】



(式中、 $R^{51-53}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{51} \sim R^{53}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化6】



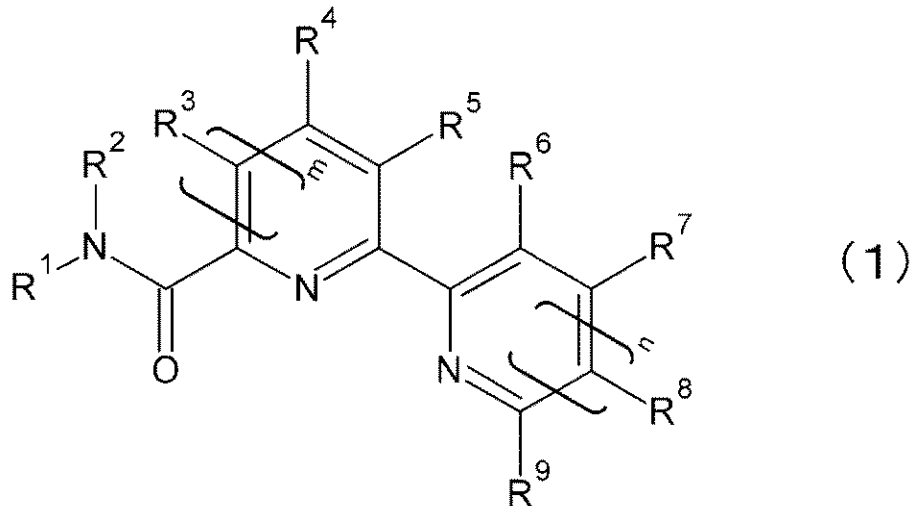
(式中、 $R^{61-65}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{61} \sim R^{65}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

< 2 > 前記分離工程が、第二の錯体形成工程で得られた溶液から沈殿物を回収することを含む、< 1 >に記載の希土類イオンの分離方法。

< 3 > 前記< 1 >第二の錯体形成工程後の溶液に、前記第一の錯体形成工程で使用したものと異なる構造式(1)で表される多座配位子化合物を加える工程、続いて上記の構造式(2)～(6)で表される化合物の少なくとも1種を加える工程をさらに含む、< 1 >又は< 2 >に記載の希土類イオンの分離方法。

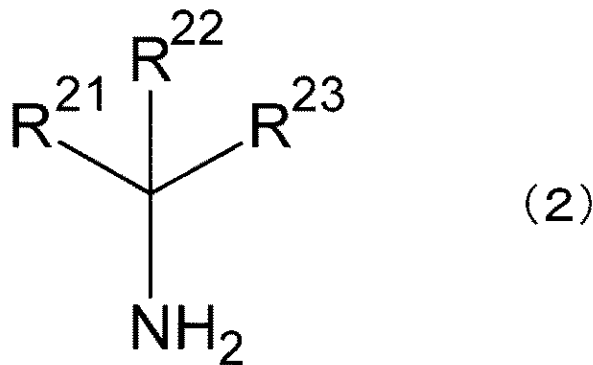
< 4 > < 1 >～< 3 >のいずれかに記載の方法に用いるための、構造式(1)で表されるアミド基及び複素環窒素を有する多座配位子化合物と、構造式(2)～(6)で表される単座配位子化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とを組み合わせることを特徴とする、希土類イオンの選択的回収試薬。

【化 7】



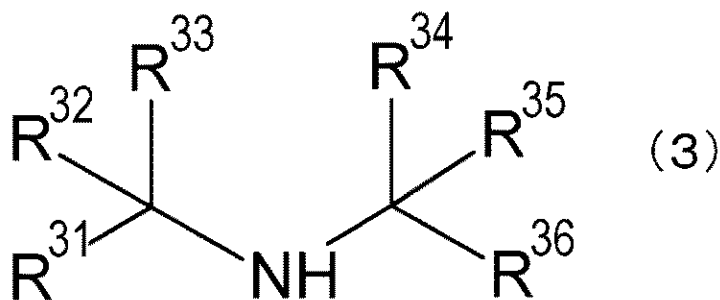
(式中、 $R^{1-4}$ 、 $R^{7-9}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表し、 $R^{5-6}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～19の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～11の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～15の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^3 \sim R^9$ は互いに結合して環を形成していてもよい。 $m$ 、 $n$ は各々独立して、0～2の整数を表す。)

【化 8】



(式中、 $R^{21-23}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{21} \sim R^{23}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

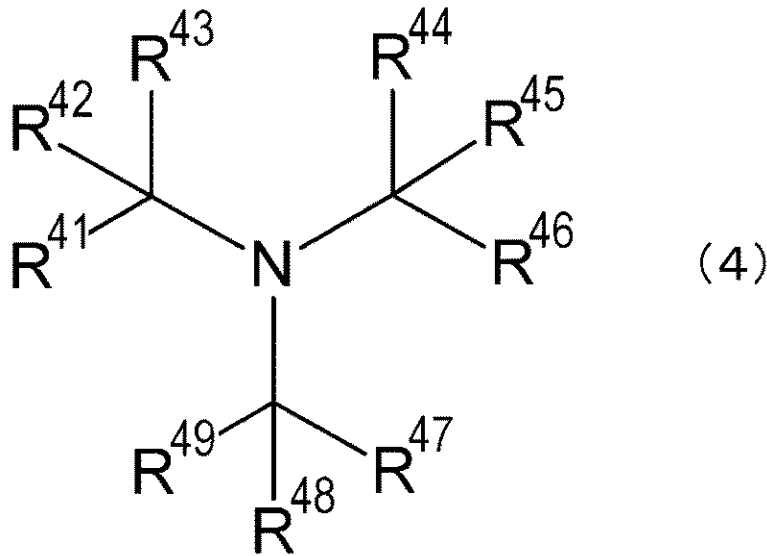
【化 9】



(式中、 $R^{31-36}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$

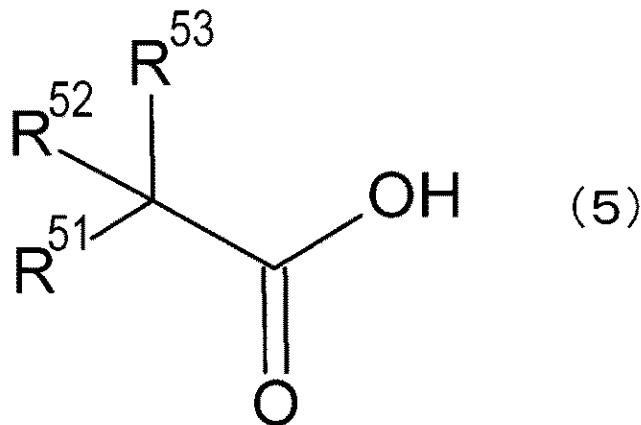
<sup>3 6</sup> は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化 1 0】



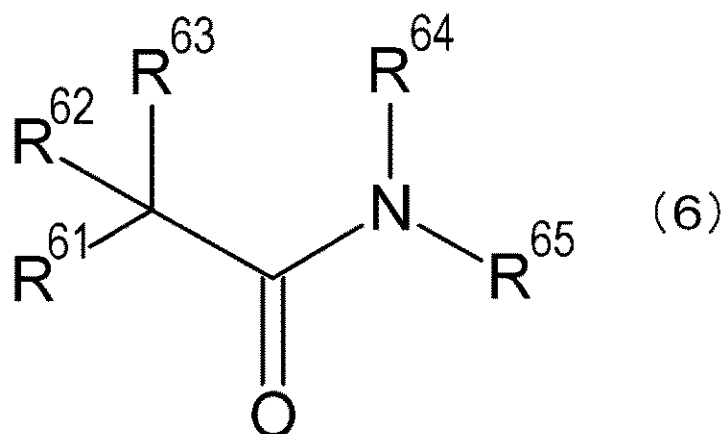
(式中、 $R^{41-49}$  は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数 1 ~ 18 の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{41} \sim R^{49}$  は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化 1 1】



(式中、 $R^{51-53}$  は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数 1 ~ 18 の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{51} \sim R^{53}$  は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【化 1 2】



(式中、 $R^{61-65}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{61} \sim R^{65}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、複数の希土類イオンを含む溶液に、特定の希土類イオンを境界に構造の異なる2種の錯体を形成する多座配位子化合物を添加し、引き続きこの構造の違いを認識して結合する単座配位子化合物を添加するという簡便な操作により、境界前後の希土類イオンを効率的に分離することができる。

20

【0013】

また、多座配位子化合物の置換基を変えることで、異なる構造の錯体を形成する境界を変化させることが可能である。従って、ある特定の境界前後で希土類イオンを分離し、引き続き、これとは異なる境界前後での分離を実施することによって、任意に選んだ単一または複数の希土類イオンを選択的に分離することもできる。

【0014】

本発明による分離方法は、従来の方法のような希土類イオン間の化学的性質の僅かな差異を利用する分離法ではなく、境界前後における錯体の構造の違いという明確な差異を利用した分離法であるため、境界の前後において、従来法と比較して非常に高効率な分離が可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実験例1のネオジウムとサマリウム沈殿分離性能を示した図である。

【図2】実験例2のプラセオジウムとネオジウム沈殿分離性能を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明を実施する好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

40

【0017】

本発明の一実施形態は、2種以上の希土類イオンを含む溶液に構造式(1)で表されるアミド基及び複素環窒素を有する多座配位子化合物を加え希土類イオンに構造式(1)が配位した錯体を形成する第一の錯体形成工程、続いて構造式(2)～(6)で表される単座配位子化合物なる群より選ばれる少なくとも1種を第一の錯体形成工程で得られた溶液に加えることで、性質の異なる錯体を形成する第二の錯体形成工程、第二の錯体形成工程で形成された、性質の異なる錯体を当該性質の相違に基づいて分離する分離工程、を含む、希土類イオンの分離方法である。以下、各工程について説明する。

【0018】

50

### 1. 希土類イオン含有溶液の準備工程

本発明の一実施形態に係る希土類イオンの分離回収方法では、被対象溶液に含まれる希土類イオンが、原子番号57～71のランタノイドイオン及びイットリウムイオンからなる群より選択された2種以上のイオンであることをことが好ましく、プラセオジウムイオン、ネオジウムイオン及びサマリウムイオンからなる群より選択された2種以上であることがより好ましい。これらイオンは三価である。

分離の目的とする希土類イオンは一種類の元素に限定されるものではなく、同時に複数の希土類イオンを分離してもよい。これら希土類イオンが水溶液又は低級アルコール等の親水性有機溶媒に溶解しているものを被対象溶液とする。尚、希土類イオン以外の金属イオンが含まれていても良い。

【0019】

### 2. 多座配位子化合物含有溶液の調製と希土類イオン含有溶液への添加（第一の錯体形成工程）

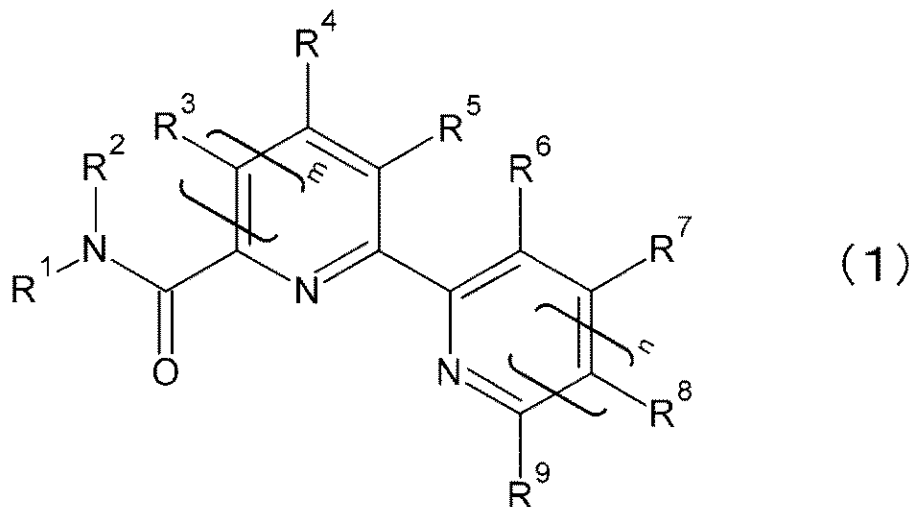
第一の錯体形成工程では、2種以上の希土類イオンを含む溶液に構造式(1)で表されるアミド基及び複素環窒素を有する多座配位子化合物を加え希土類イオンに構造式(1)が配位した錯体を形成する。具体的には、例えば、前記の被対象溶液に含まれる希土類イオンのモル濃度の5倍程度のモル濃度の式(1)で表される多座配位化合物を添加する。多座配位化合物は、水溶液又は低級アルコール等の親水性有機溶媒に溶解し、多座配位化合物含有溶液を調製して用いればよい。

【0020】

本実施形態に用いられる多座配位化合物は、以下の構造式(1)で示される。

【0021】

【化13】



(式中、 $R^{1-4}$ 、 $R^{7-9}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表し、 $R^{5-6}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～19の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～11の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～15の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^3 \sim R^9$ は互いに結合して環を形成していてもよい。 $m$ 、 $n$ は各々独立して、0～2の整数を表す。)

ここで、 $R^3 \sim R^9$ は互いに結合して環を形成していてもよいとは、 $R^3$ および $R^4$ の末端原子が互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく、 $R^4$ および $R^5$ の末端原子が互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく、 $R^5$ および $R^6$ の末端原子が互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく、 $R^6$ および $R^7$ の末端原子が互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく、 $R^7$ および $R^8$ の末端原子が互いに結合して

それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく、 $R^5$ および $R^6$ の末端原子が互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよいことを意味する。

また、窒素原子を含む2つの複素環（ピリジル基を成す部分構造）は芳香族環を介して繋がれていなくてもよい。すなわち、式（1）中、 $R^5$ と $R^6$ が結合して芳香環を形成していてもよい。また、窒素原子を含む2つの複素環は5員環や7員環であってもよい。

#### 【0022】

分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、イソプロピル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1-エチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、2-エチルヘキシル、ビニル、アリル、1-プロペニル、イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、2-メチルアリル、1-ペプチニル、1-ヘキセニル、1-ヘプテニル、1-オクテニル、2-メチル-1-プロペニル、プロパルギル等が、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基の例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、シクロヘキサトリエニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル等が、置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基の例としては、フェニル、ナフチル、アントリル、フェナレニル、トリル、キシリル、クメニル、ベンジル、フェネチル、スチリル、シンナミル、ビフェニリル、フェナントリル等がそれぞれ挙げられる。

#### 【0023】

式（1）で表される化合物は、8-アミノキノリン又はその誘導体とクロトンアルデヒド又はその誘導体とを反応させることで得られる2-メチル-1,10-フェナントロリン又はその誘導体に対し、過マンガン酸カリウム等の酸化剤を作用させることで1,10-フェナントロリン骨格の2位のメチル基をカルボキシル基へと酸化し、これに引き続き第2級アミンを反応させてカルボキシル基をアミド基へと変換することで得られる。化合物の合成に用いる原料物質は市販のものを購入して用いることができる。2-メチル-1,10-フェナントロリンは上記のように合成して用いることもできるし、市販のものを購入して用いることもできる。

#### 【0024】

希土類イオン含有被対象溶液への上記化合物（1）の添加により、構造が異なる2種の希土類錯体が溶液中で形成される。化合物中のRを変更することで、構造が異なる希土類錯体の希土類イオンサイズの境界を変化させることが可能である。なお、希土類イオンサイズはその価数により変わるが、本実施形態において、被対象溶液は三価の希土類イオンを含む。

#### 【0025】

式（1）で表される化合物としては、合成の観点から、式（7）で表される化合物が好ましい。式（7）中、 $R^{1-4}$ 、 $R^{7-9}$ は式（1）と同様である。 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ は、 $R^{1-4}$ 、 $R^{7-9}$ と同様であり、各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。

また、NdとSmの分離の観点から、式（7）において、 $R^1$ がフェニル基、 $R^2$ がメチル基、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^7$ ～ $R^9$ が水素の組み合わせが好ましい。また、式（7）において、PrとNdの分離の観点から、 $R^1$ がトリル基、 $R^2$ がメチル基、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^7$ ～ $R^9$ が水素の組み合わせが好ましい。

#### 【0026】

10

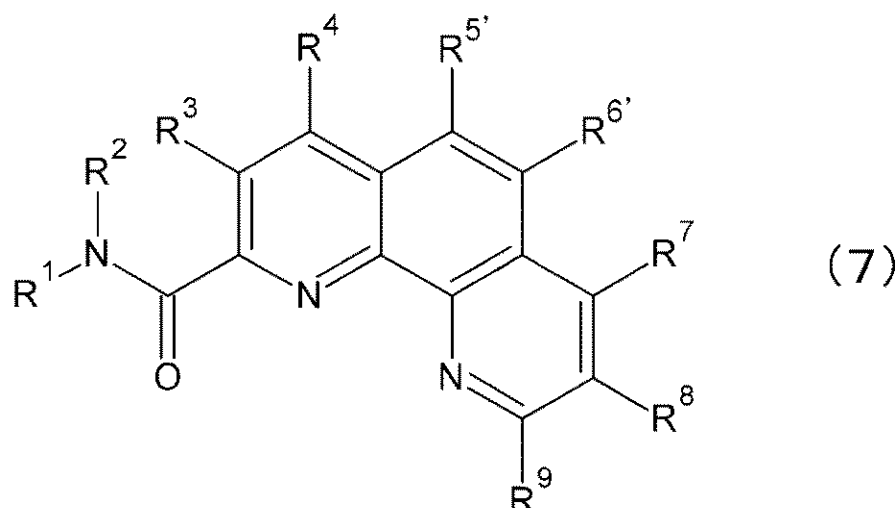
20

30

40

50

【化 1 4】



【 0 0 2 7】

3. 単座配位子化合物含有溶液の調製と希土類イオン含有溶液への添加（第二の錯体形成工程）

第二の錯体形成工程では、第一の錯体形成工程に続いて構造式（2）～（6）で表される単座配位子化合物なる群より選ばれる少なくとも1種を第一の錯体形成工程で得られた溶液に加えることで、性質の異なる錯体を形成する。

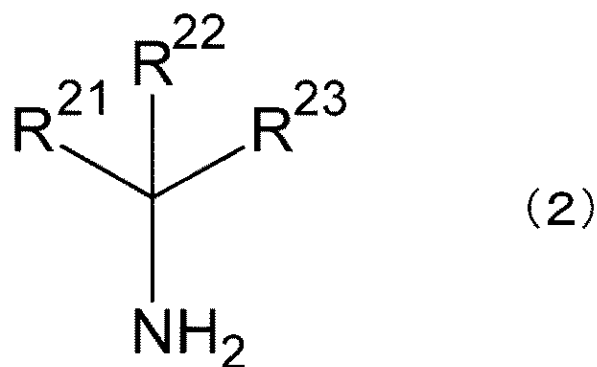
例えば、第一の工程で形成された2種類の式（1）で表される化合物と希土類イオンとの希土類錯体の錯体構造を認識し、2種の錯体のうちいずれか一方を沈殿させることができる特定の酸素原子又は窒素原子を配位原子とする単座配位化合物を、添加することにより、性質の異なる第二の錯体を形成する。具体的には、例えば、特定の単座配位子化合物をエタノールに溶解し単座配位子化合物含有エタノール溶液を調製して、第一の工程で得られた溶液に分離目的の希土類イオン濃度と等倍濃度程度で添加すればよい。第二の錯体形成工程で生成した、性質の異なる錯体は、エタノールへの溶解度が異なることで、沈殿を生じ、希土類イオンを分離できる。溶媒の種類や温度を変えることにより、溶解度を変化させ、より選択的に分離することも可能である。

【 0 0 2 8】

本実施形態で用いられる単座配位子化合物は、構造式（2）、（3）、（4）、（5）、及び（6）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である。これら単座配位子化合物は、酸素原子又は窒素原子を配位原子とする。単座配位子化合物は1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 9】

【化 1 5】



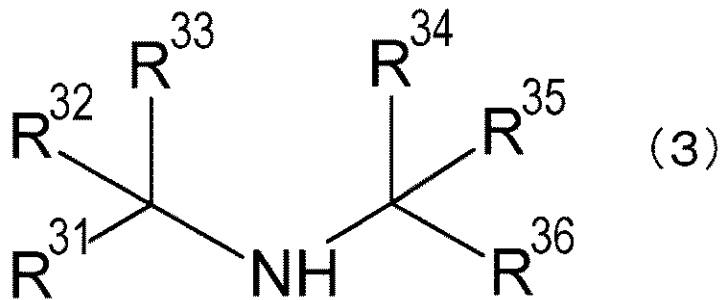
（式中、 $R^{21-23}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{21} \sim R^{23}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。）



ここで、 $R^{21} \sim R^{23}$ は互いに結合して環を形成していてもよいとは、 $R^{21} \sim R^{23}$ のいずれか2つの末端原子が互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよいことを意味する。

【0030】

【化16】

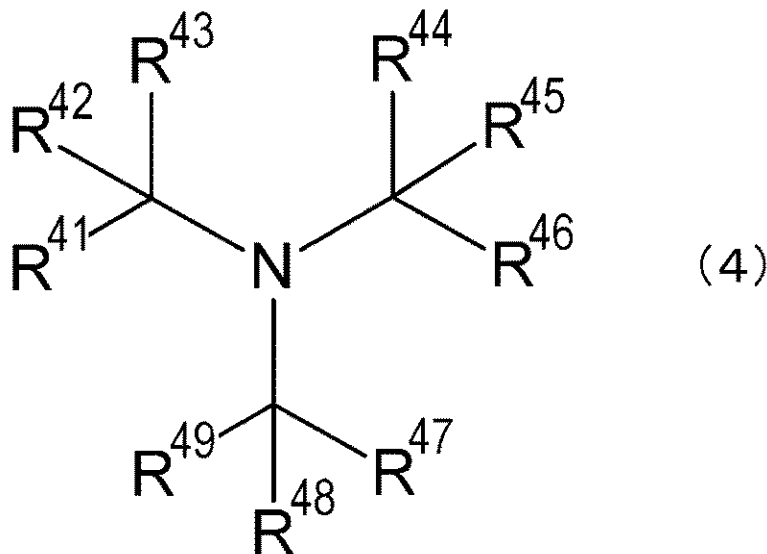


(式中、 $R^{31-36}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

ここで、 $R^{31} \sim R^{36}$ は互いに結合して環を形成していてもよいとは、 $R^{31} \sim R^{36}$ のいずれか2つの末端原子が互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよいことを意味する。

【0031】

【化17】

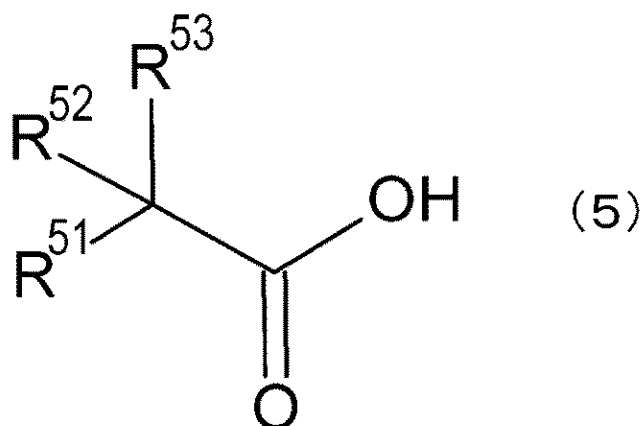


(式中、 $R^{41-49}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{41} \sim R^{49}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

ここで、 $R^{41} \sim R^{49}$ は互いに結合して環を形成していてもよいとは、 $R^{41} \sim R^{49}$ のいずれか2つの末端原子が互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよいことを意味する。

【0032】

【化18】



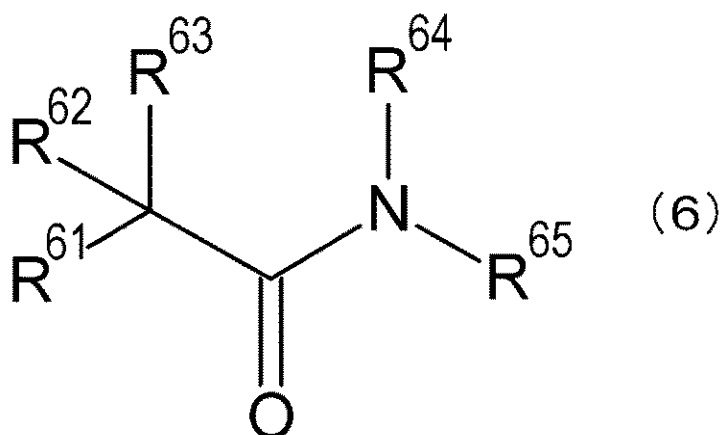
(式中、 $R^{51-53}$ は各々独立して水素原子、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{51} \sim R^{53}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

ここで、 $R^{51} \sim R^{53}$ は互いに結合して環を形成していてもよいとは、 $R^{51} \sim R^{53}$ のいずれか2つの末端原子が互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよいことを意味する。

20

【0033】

【化19】



(式中、 $R^{61-65}$ は各々独立して水素原子、炭素数1～18の鎖式炭化水素基(これらの基は分岐していても差し支えない)、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～14の芳香族炭化水素基から選ばれる基を表す。 $R^{61} \sim R^{65}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。)

ここで、 $R^{61} \sim R^{65}$ は互いに結合して環を形成していてもよいとは、 $R^{61} \sim R^{65}$ のいずれか2つの末端原子が互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよいことを意味する。

40

【0034】

式(2)～(6)で表される化合物において、分岐していてもよい炭素数1～18の鎖式炭化水素基の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、イソプロピル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1-エチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、2-エチルヘキシル、ビニル、アリル、1-プロペニル、イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、2-メチルアリル、1-ペプチニル、1-ヘキ

50

セニル、1-ヘプテニル、1-オクテニル、2-メチル-1-プロペニル、プロパルギル等が、置換基を有していても良い炭素数3~10の脂環式炭化水素基の例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、シクロヘキサトリエニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル等が、置換基を有していてもよい炭素数6~14の芳香族炭化水素基の例としては、フェニル、ナフチル、アントリル、フェナレニル、トリル、キシリル、クメニル、ベンジル、フェネチル、スチリル、シンナミル、ビフェニリル、フェナントリル等がそれぞれ挙げられる。

#### 【0035】

選択率向上の観点から、単座配位子化合物に含まれる配位元素以外を構成する部位に不斉炭素を有することが好ましく、エナンチオマーの一方を用いることがより好ましい。

上記の式(2)~(6)で表される化合物は、合成して用いてもよいし、市販のものを購入して用いてもよい。

#### 【0036】

NdとSmの分離の観点から、式(7)において、 $R^1$ がフェニル基、 $R^2$ がメチル基、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ ~ $R^9$ が水素の化合物と、(R)-( )-s-ブチルアミン(式(2)において、 $R^{21}$ が水素、 $R^{22}$ がメチル基、 $R^{23}$ がエチル基であって光学活性がR体のもの)、(R)-( )-2-アミノ-3-メチルブタン(式(2)において、 $R^{21}$ が水素、 $R^{22}$ がメチル基、 $R^{23}$ がイソプロピル基であって光学活性がR体のもの)、(S)-( )-s-ブチルアミン(式(2)において、 $R^{21}$ が水素、 $R^{22}$ がメチル基、 $R^{23}$ がエチル基の化合物であって光学活性がS体のもの)、及び(S)-( )-2-アミノ-3-メチルブタン(式(2)において、 $R^{21}$ が水素、 $R^{22}$ がメチル基、 $R^{23}$ がイソプロピル基であって光学活性がS体のもの)からなる群より選ばれる少なくとも1種を組み合わせることが好ましい。

NdとPrの分離の観点から、式(7)において、 $R^1$ がトリル基、 $R^2$ がメチル基、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ ~ $R^9$ が水素の化合物と、(R)-( )-s-ブチルアミン(式(2)において、 $R^{21}$ が水素、 $R^{22}$ がメチル基、 $R^{23}$ がエチル基であって光学活性がR体のもの)、(R)-( )-2-アミノ-3-メチルブタン(式(2)において、 $R^{21}$ が水素、 $R^{22}$ がメチル基、 $R^{23}$ がイソプロピル基であって光学活性がR体のもの)、(+)-ビス[(R)-1-フェニルエチル]アミン(式(3)において、 $R^{31}$ および $R^{34}$ が水素、 $R^{32}$ および $R^{35}$ がメチル基、 $R^{33}$ および $R^{36}$ がフェニル基であって光学活性がいずれもR体のもの)、(S)-( )-s-ブチルアミン(式(2)において、 $R^{21}$ が水素、 $R^{22}$ がメチル基、 $R^{23}$ がエチル基であって光学活性がS体のもの)、(S)-( )-2-アミノ-3-メチルブタン(式(2)において、 $R^{21}$ が水素、 $R^{22}$ がメチル基、 $R^{23}$ がイソプロピル基であって光学活性がS体のもの)、及び(-)-ビス[(S)-1-フェニルエチル]アミン(式(3)において、 $R^{31}$ および $R^{34}$ が水素、 $R^{32}$ および $R^{35}$ がメチル基、 $R^{33}$ および $R^{36}$ がフェニル基であって光学活性がいずれもS体のもの)からなる群より選ばれる少なくとも1種を組み合わせることが好ましい。

#### 【0037】

#### 4. 分離工程

第二の錯体形成工程後、第二の錯体形成工程で形成された、性質の異なる錯体を当該性質の相違に基づいて分離する。

分離工程に用いる方法は、当該性質の相違に基づくものであればよく、例えば、溶解度の相違による沈殿の生成、溶媒抽出、吸着分離などが挙げられる。生成した沈殿物は、濾過、遠心分離等の公知の方法により回収すればよい。

本実施形態においては、操作性の観点から、分離工程が、第二の錯体形成工程で得られた溶液から沈殿物を回収することを含むことが好ましい。

#### 【0038】

さらに、第二の錯体形成工程後の溶液又は分離工程により得られた物質を溶解させた溶

10

20

30

40

50

液に、第一の錯体形成工程で使用したものと異なる構造式(1)で表される多座配位子化合物を加える工程、続いて構造式(2)~(6)で表される化合物の少なくとも1種を加える工程を行うことにより、単一または複数のランタノイドを選択的に分離することもできる。すなわち、上記の一連の操作を実施後に回収された物質または残存した溶液等に対して、その操作とは異なる境界で構造が変化する多座配位子化合物を用いて再度一連の操作を実施することにより、単一または複数のランタノイドを選択的に分離することもできる。

#### 【0039】

例えば、NdとSm間で構造変化する多座配位子化合物を用いて分離操作を実施した後、PrとNd間で構造変化する多座配位子化合物を用いて再度分離操作を実施することにより、複数の希土類イオンを含む溶液からNdのみを選択的に分離することが可能である。

#### 【0040】

また、本発明の別の一実施形態は、上記記載の方法に用いるための、構造式(1)で表されるアミド基及び複素環窒素を有する多座配位子化合物と、構造式(2)~(6)で表される単座配位子化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とを組み合わせる、希土類イオンの選択的回収試薬である。

本実施形態により、簡便な操作により、特定の希土類イオンを選択的に分離回収することを実現できる。

#### 【実施例】

#### 【0041】

#### [合成例1]

上記の構造式(7)で表される化合物のうち、R<sup>1</sup>がフェニル基、R<sup>2</sup>がメチル基、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>~R<sup>9</sup>が水素のものを、以下の方法で合成した。以下の合成法で用いた試薬はいずれも市販のものを用いた。

8-アミノキノリン(5.00g)を70%硫酸水溶液20mlに溶解させ、そこにヨウ化ナトリウム(0.52g)を加えた。この溶液を110の油浴中で攪拌しながら、クロトンアルデヒド(4.86g)を3時間かけて徐々に滴下し、その後、さらに110の油浴中で3時間加熱還流した。還流終了後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて溶液を弱塩基性にし、エバポレーターで溶液を濃縮した。残った溶液からジクロロメタン50mlを用いて抽出操作を5回行い、取り出した有機相を集めてエバポレーターで乾固した。これをシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにかけることで、2-メチル-1,10-フェナントロリンを単離した。クロマトグラフィーの溶離液には酢酸エチルを用いた。化合物の同定には<sup>1</sup>H-NMRを用いた。収量は2.92g、収率は43%であった。

上記で得られる2-メチル-1,10-フェナントロリン(4.51g)をナスフラスコに量り取り、2Mの硫酸水溶液16mlに溶解させた。この溶液を110の油浴中で加熱還流しながら、過マンガン酸カリウム(18.49g)と2Mの硫酸水溶液32mlを8時間かけてゆっくりと加え、その後、さらに110の油浴中で1時間加熱還流した。還流終了後、水酸化ナトリウム飽和水溶液を加え溶液を強塩基性にし、この溶液を空气中で2日間激しく攪拌した。沈殿物をガラスフィルターでろ過して取り、残った溶液をジクロロメタン60mlで5回洗浄した。洗浄した水溶液に濃塩酸を加えて溶液のpHを2.5に調整し、この溶液からジクロロメタン30mlを用いて抽出操作を5回行った。取り出した有機相を集めてエバポレーターで乾固し、ジエチルエーテル10mlで3回洗浄後、真空乾燥することで、1,10-フェナントロリン-2-カルボン酸を得た。化合物の同定には<sup>1</sup>H-NMRを用いた。収量は1.95g、収率は38%であった。

上記で得られる1,10-フェナントロリン-2-カルボン酸(0.30g)をナスフラスコに量り取り、塩化チオニル(3.19g)を加え、90の油浴中で8時間加熱還流した。エバポレーターで塩化チオニルを完全に留去し、残留物をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)1mlに溶解させた。この溶液にN-メチルアニリン(1.44g)

を加え、70 の油浴中で16時間攪拌した。エバポレーターでDMFを留去し、残留物をクロロホルム30mlに溶解させた。この溶液を1Mの水酸化ナトリウム水溶液30mlで3回、水30mlで3回洗浄した後、エバポレーターで溶媒を留去した。これをシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにかけることで、上記の構造式(7)で表される化合物のうち、R<sup>1</sup>がフェニル基、R<sup>2</sup>がメチル基、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>~R<sup>9</sup>が水素のものを得た。クロマトグラフィーの溶離液にはクロロホルムを用いた。化合物の同定には<sup>1</sup>H-NMRを用いた。収量は0.22g、収率は54%であった。

【0042】

[実験例1-1]

(ネオジウム(Nd)とサマリウム(Sm)の分離)

硝酸ネオジウム6水和物(0.219g)および硝酸サマリウム6水和物(0.222g)をエタノール(50ml)に投入し、それぞれの金属イオン濃度を10mMとした。ここに、上記の構造式(1)で表される化合物のうち、R<sup>1</sup>がフェニル基、R<sup>2</sup>がメチル基、R<sup>3</sup>~R<sup>9</sup>が水素のものが50mMの濃度で含まれるエタノール溶液を添加した。この際、混合する金属イオンの溶液と化合物の溶液の体積比は1:1とした。この操作によって硝酸ネオジウム6水和物および硝酸サマリウム6水和物がそれぞれ5mMずつ、また構造式(1)で表される化合物が25mMの濃度で含まれるエタノール溶液を得て、これによりNdとSmとで構造の異なる錯体が形成された。なお、実験中、溶液を加温することなく、室温(25 ± 1)で行った。

【0043】

得られた溶液に、上記の構造式(2)で表される化合物のうち、R<sup>2.1</sup>が水素、R<sup>2.2</sup>がメチル基、R<sup>2.3</sup>がイソプロピル基のものであって、これらの官能基による光学活性がS体のもの((S)-(+) - 2 - アミノ - 3 - メチルブタン)が5mMの濃度で含まれるエタノール溶液を添加した。なお、これより以下に記す上記の構造式(2)で表される化合物は、いずれもシグマアルドリッチ社製のものをそのまま用いた。この際、混合する金属イオンの溶液と構造式(2)で表される化合物を含む配位子の溶液の体積比は1:1とした。この操作で得られるエタノール溶液の最終濃度は、硝酸ネオジウム6水和物および硝酸サマリウム6水和物がそれぞれ2.5mMずつ、構造式(1)で表される化合物が12.5mM、構造式(2)で表される化合物が2.5mMとなるように調製した。この溶液を室温で1日程度静置することで沈殿物を得た。沈殿物を濾過により回収・乾燥し、1Mの硝酸水溶液に再溶解させ、ICP発光分光分析法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES)により純度を測定した。

溶液に含まれるNdとSmのうち、Smを含む錯体が選択的に沈殿した。一連の操作一回で得られる沈殿物中に含まれるSm錯体の純度は85%以上であり、回収率は70%程度であった。この工程で得られた沈殿物の組成を図1に示した。図1中、縦軸の番号が5のものが本実施例による結果である。なお、従来分離方法のうち、ジ(2-エチルヘキシル)リン酸等のリン系抽出剤による溶媒抽出法において、一回の抽出操作で得られるSmの純度は55%程度である(非特許文献1、非特許文献2)。このように、本発明による分離方法は従来法と比較して非常に優れたものであることがわかった。

【0044】

[実験例1-2]

第二の工程で用いた溶液に添加した化合物を上記の構造式(2)で表される化合物のうちR<sup>2.1</sup>が水素、R<sup>2.2</sup>がメチル基、R<sup>2.3</sup>がエチル基のものであって光学活性がR体のもの((R)-( - ) - s - プチルアミン)とした以外は、実験例1-1と同様にして、NdとSmの分離を行った。結果は、図1の縦軸の番号が1のものである。

【0045】

[実験例1-3]

第二の工程で用いた溶液に添加した化合物を上記の構造式(2)で表される化合物のうちR<sup>2.1</sup>が水素、R<sup>2.2</sup>がメチル基、R<sup>2.3</sup>がイソプロピル基のものであって光学活性が

R 体のもの ( ( R ) - ( - ) - 2 - アミノ - 3 - メチルブタン ) とした以外は、実験例 1 - 1 と同様にして、Nd と Sm の分離を行った。結果は、図 1 の縦軸の番号が 2 のものである。

【 0 0 4 6 】

[ 実験例 1 - 4 ]

第二の工程で用いた溶液に添加した化合物を上記の構造式 ( 3 ) で表される化合物のうち、 $R^{3'1}$  および  $R^{3'4}$  が水素、 $R^{3'2}$  および  $R^{3'5}$  がメチル基、 $R^{3'3}$  および  $R^{3'6}$  がフェニル基のもの ( ( + ) - ビス [ ( R ) - 1 - フェニルエチル ] アミン ) であって光学活性がいずれも R 体のものとした以外は、実験例 1 - 1 と同様にして、Nd と Sm の分離を行った。結果は、図 1 の縦軸の番号が 3 のものである。

【 0 0 4 7 】

[ 実験例 1 - 5 ]

第二の工程で用いた溶液に添加した化合物を上記の構造式 ( 2 ) で表される化合物のうち  $R^{2'1}$  が水素、 $R^{2'2}$  がメチル基、 $R^{2'3}$  がエチル基のものであって光学活性が S 体のもの ( ( S ) - ( + ) - s - ブチルアミン ) とした以外は、実験例 1 - 1 と同様にして、Nd と Sm の分離を行った。結果は、図 1 の縦軸の番号が 4 のものである。

【 0 0 4 8 】

[ 実験例 1 - 6 ]

第二の工程で用いた溶液に添加した化合物を上記の構造式 ( 3 ) で表される化合物のうち、 $R^{3'1}$  および  $R^{3'4}$  が水素、 $R^{3'2}$  および  $R^{3'5}$  がメチル基、 $R^{3'3}$  および  $R^{3'6}$  がフェニル基のものであって光学活性がいずれも S 体のもの ( ( - ) - ビス [ ( S ) - 1 - フェニルエチル ] アミン ) とした以外は、実験例 1 - 1 と同様にして、Nd と Sm の分離を行った。結果は、図 1 の縦軸の番号が 6 のものである。

なお、図 1 中の縦軸の番号が 3 または 6 の場合は、沈殿物が析出しなかったことを示している。この場合、溶液の温度を下げることなどにより溶解度を変化させることや、溶液を濃縮することにより、沈殿物を析出することができる。

【 0 0 4 9 】

[ 合成例 2 ] 上記の式 ( 7 ) で表される化合物のうち、 $R^1$  がトリル基、 $R^2$  がメチル基、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^7 \sim R^9$  が水素のものを、以下の方法で合成した。以下の合成法で用いた試薬のうち、1, 10 - フェナントロリン - 2 - カルボン酸は、上記の構造式 ( 1 ) で表される化合物のうち、 $R^1$  がフェニル基、 $R^2$  がメチル基、 $R^3 \sim R^9$  が水素のものの合成法にて記した方法で得た。他の試薬はいずれも市販のものを用いた。

1, 10 - フェナントロリン - 2 - カルボン酸 ( 0 . 5 0 g ) をナスプラスチックに量り取り、塩化チオニル ( 5 . 4 0 g ) を加え、90 の油浴中 8 時間加熱還流した。エバポレーターで塩化チオニルを完全に留去し、残留物を DMF 1 . 5 m l に溶解させた。この溶液に N - メチル - p - トルイジン ( 2 . 7 0 g ) を加え、80 の油浴中で 1 6 時間撹拌した。エバポレーターで DMF を留去し、残留物をクロロホルム 5 0 m l に溶解させた。この溶液を 1 M の水酸化ナトリウム水溶液 5 0 m l で 3 回、水 5 0 m l で 3 回洗浄した後、エバポレーターで溶媒を留去した。これをシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにかけることで、上記の構造式 ( 7 ) で表される化合物のうち、 $R^1$  がトリル基、 $R^2$  がメチル基、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^7 \sim R^9$  が水素のものを得た。クロマトグラフィーの溶離液にはクロロホルムを用いた。化合物の同定には  $^1\text{H} - \text{NMR}$  を用いた。収量は 0 . 3 8 g , 収率は 5 3 % であった。

【 0 0 5 0 】

[ 実験例 2 - 1 ]

( プラセオジウム ( Pr ) とネオジウム ( Nd ) の分離 )

硝酸プラセオジウム 6 水和物 ( 0 . 2 1 8 g ) および硝酸ネオジウム 6 水和物 ( 0 . 2 1 9 g ) をエタノール ( 5 0 m l ) に投入し、それぞれの金属イオン濃度を 1 0 m M とした。ここに、上記の式 ( 7 ) で表される化合物のうち、 $R^1$  がトリル基、 $R^2$  がメチル基、R

<sup>3</sup> ~ R<sup>9</sup> が水素のものが 50 mM の濃度で含まれるエタノール溶液を添加した。この際、混合する金属イオンの溶液と配位子の溶液の体積比は 1 : 1 とした。この操作によって硝酸プラセオジウム 6 水和物および硝酸ネオジウム 6 水和物がそれぞれ 5 mM ずつ、また構造式 (1) で表される化合物が 2.5 mM の濃度で含まれるエタノール溶液を得て、これにより Pr と Nd とで構造の異なる錯体が形成された。

#### 【0051】

得られた溶液に、上記の構造式 (3) で表される化合物のうち、R<sup>1</sup> および R<sup>4</sup> が水素、R<sup>2</sup> および R<sup>5</sup> がメチル基、R<sup>3</sup> および R<sup>6</sup> がフェニル基のものであって、これらの官能基による光学活性がいずれも R 体のもの ((+) - ビス [(R) - 1 - フェニルエチル] アミン) が 5 mM の濃度で含まれるエタノール溶液を調製し、添加した。この際、混合する金属イオンの溶液と配位子の溶液の体積比は 1 : 1 とした。この操作で得られるエタノール溶液の最終濃度は、硝酸プラセオジウム 6 水和物および硝酸ネオジウム 6 水和物がそれぞれ 2.5 mM ずつ、構造式 (1) で表される化合物が 12.5 mM、構造式 (3) で表される化合物が 2.5 mM であった。この溶液を室温で 1 日程度静置することで沈殿物を得た。このとき、溶液に含まれる Pr と Nd のうち、Pr を含む錯体が選択的に沈殿した。沈殿物を濾過により回収・乾燥し、1 M の硝酸水溶液に再溶解させ、ICP 発光分光により純度を測定した。

一連の操作一回で得られる沈殿物中に含まれる Pr 錯体の純度は 65% 以上であり、回収率は 50% 程度であった。この工程で得られた沈殿物の組成を図 2 に示した。図 2 中、縦軸の番号が 3 のものが本実施例による結果である。なお、従来の分離方法のうち、ジ (2 - エチルヘキシル) リン酸等のリン系抽出剤による溶媒抽出法において、一回の抽出操作で得られる Sm の純度は 53% 程度である (非特許文献 1、非特許文献 2)。

#### 【0052】

##### [ 実験例 2 - 2 ]

第二の工程で用いた溶液に添加した化合物を上記の構造式 (2) で表される化合物のうち R<sup>21</sup> が水素、R<sup>22</sup> がメチル基、R<sup>23</sup> がエチル基のものであって光学活性が R 体のもの ((R) - (-) - s - ブチルアミン) とした以外は、実験例 2 - 1 と同様にして、Pr と Nd の分離を行った。結果は、図 2 の縦軸の番号が 1 のものである。

#### 【0053】

##### [ 実験例 2 - 3 ]

第二の工程で用いた溶液に上記の構造式 (2) で表される化合物のうち R<sup>21</sup> が水素、R<sup>22</sup> がメチル基、R<sup>23</sup> がイソプロピル基のものであって光学活性が R 体のもの ((R) - (-) - 2 - アミノ - 3 - メチルブタン) とした以外は、実験例 2 - 1 と同様にして、Pr と Nd の分離を行った。結果は、図 2 の縦軸の番号が 2 のものである。

#### 【0054】

##### [ 実験例 2 - 4 ]

第二の工程で用いた溶液に上記の構造式 (2) で表される化合物のうち R<sup>21</sup> が水素、R<sup>22</sup> がメチル基、R<sup>23</sup> がエチル基のものであって光学活性が S 体のもの ((S) - (+) - s - ブチルアミン) とした以外は、実験例 2 - 1 と同様にして、Pr と Nd の分離を行った。結果は、図 2 の縦軸の番号が 4 のものである。

#### 【0055】

##### [ 実験例 2 - 5 ]

第二の工程で用いた溶液に上記の構造式 (2) で表される化合物のうち R<sup>21</sup> が水素、R<sup>22</sup> がメチル基、R<sup>23</sup> がイソプロピル基のものであって光学活性が S 体のもの ((S) - (+) - 2 - アミノ - 3 - メチルブタン) とした以外は、実験例 2 - 1 と同様にして、Pr と Nd の分離を行った。結果は、図 2 の縦軸の番号が 5 のものである。

#### 【0056】

##### [ 実験例 2 - 6 ]

第二の工程で用いた溶液に上記の構造式 (3) で表される化合物のうち、R<sup>1</sup> および R<sup>4</sup> が水素、R<sup>32</sup> および R<sup>35</sup> がメチル基、R<sup>33</sup> および R<sup>36</sup> がフェニル基のものであ

って光学活性がいずれもS体のもの( ( - ) - ビス [ ( S ) - 1 - フェニルエチル ] アミン)とした場合の結果である。

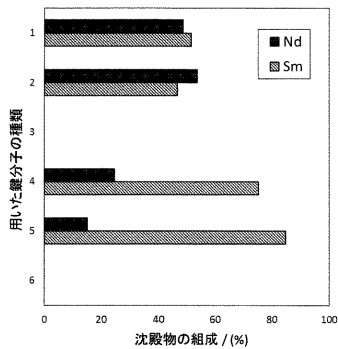
このように、特定の化合物を組み合わせて添加した場合に、選択性が発現し、効果的に希土類イオンを分離することができる。

【 0 0 5 7 】

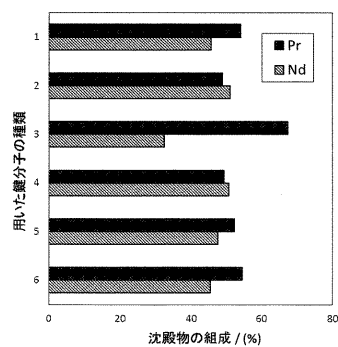
このように、本実施形態では、1)多座配位子化合物を投入する、2)単座配位子化合物を投入する、3)沈殿物をろ過等で回収するという簡便な一連の操作を一回実施するだけで、特定希土類イオンを元素周期表上の境界として、その前後の希土類イオンを高効率に分離することが可能である。さらに、境界の異なる化合物を用いてもう一度一連の操作を実施すれば、単一または複数の希土類イオンを高選択的に分離することも可能である。また、使用する化合物を変えることで、分離する元素境界は選ぶことが可能である。したがって、本実施形態の分離方法を用いることにより、任意の単一または複数の希土類イオンを簡便な方法で高効率に分離することが可能となる。これにより、分離コストの縮小、分離に要する施設の小規模化、環境負荷の低減等が可能となる。

10

【 図 1 】



【 図 2 】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 F 5/00 (2006.01) C 0 7 F 5/00 D

(72)発明者 成田 弘一

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 小林 徹

兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1 番地 1 号 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 播磨事務所内

(72)発明者 矢板 毅

兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1 番地 1 号 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 播磨事務所内

(72)発明者 塩飽 秀啓

兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1 番地 1 号 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 播磨事務所内

(72)発明者 鈴木 伸一

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 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開平 0 7 - 3 1 5 8 3 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 2 7 0 3 5 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 2 7 8 7 4 9 ( J P , A )  
特表平 0 3 - 5 0 4 0 9 9 ( J P , A )  
特開昭 6 4 - 0 8 0 4 0 8 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 0 3 5 0 9 0 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 1 8 6 1 0 8 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 0 0 1 5 8 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 2 B 5 9 / 0 0