

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6312813号
(P6312813)

(45) 発行日 平成30年4月18日(2018.4.18)

(24) 登録日 平成30年3月30日(2018.3.30)

(51) Int.Cl.

F I

GO 1 N 31/02 (2006.01)

GO 1 N 31/02

GO 1 N 31/00 (2006.01)

GO 1 N 31/00

S

C 4 O B 60/10 (2006.01)

C 4 O B 60/10

C 2 2 B 3/44 (2006.01)

C 2 2 B 3/44

I O 1 Z

C 2 2 B 26/10 (2006.01)

C 2 2 B 26/10

請求項の数 15 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-514459 (P2016-514459)
 (86) (22) 出願日 平成26年5月20日 (2014.5.20)
 (65) 公表番号 特表2016-521844 (P2016-521844A)
 (43) 公表日 平成28年7月25日 (2016.7.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2014/051172
 (87) 国際公開番号 W02014/188115
 (87) 国際公開日 平成26年11月27日 (2014.11.27)
 審査請求日 平成29年5月10日 (2017.5.10)
 (31) 優先権主張番号 1354510
 (32) 優先日 平成25年5月20日 (2013.5.20)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 511025226
 ユニヴェルシテ デクスーマルセイユ
 UNIVERSITE D' AIX-MA
 RSEILLE
 フランス、エフー13284 マルセイユ
 セデックス 07、プールパール シャ
 ルル リヴォン、ジャルダンデュファ
 ロ、58
 Jardin du Pharo, 58
 , Bld Charles Livon
 , F-13284 Marseille
 cedex 07, France

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学元素を検出、捕捉及び／又は放出するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

試料中の p ブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される少なくとも 1 種の化学元素を検出及び／又は捕捉するためのプロセスであって、

- 少なくとも 1 種のアミン及び少なくとも 1 種のアルデヒド及び／又は 1 種のイミン及び／又は CO_2 、あるいは

- アミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を

少なくとも 1 種の該化学元素を含むことができる試料と接触させることを含むプロセス。

【請求項 2】

少なくとも 1 種の化学元素が、希土類金属である、請求項 1 記載のプロセス。

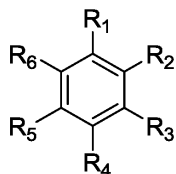
【請求項 3】

希土類金属が、ランタン及びルテチウムから選択される、請求項 2 記載のプロセス。

【請求項 4】

アルデヒドが、式 (III) :

【化 16】



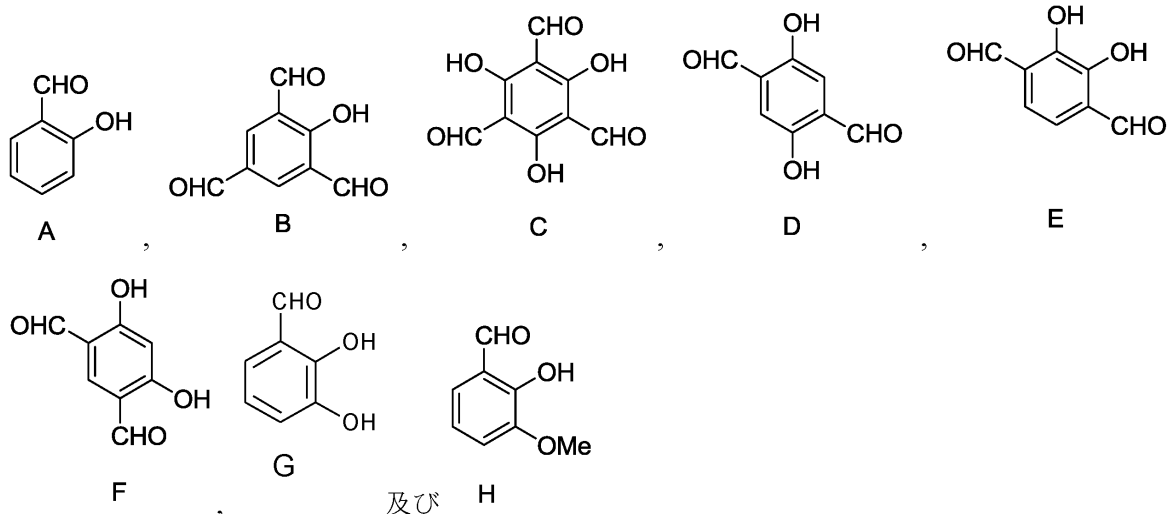
[式中、 $R_1 \sim R_6$ の少なくとも 1 個は、アルデヒド官能基であり、そして他は、水素原子、ヒドロキシル、チオール、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシル及び $C_1 - C_{20}$ アルキルから選択される] に相当する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載のプロセス。

10

【請求項 5】

アルデヒドが、下記化合物：

【化 17】



20

から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載のプロセス。

30

【請求項 6】

アミンが、一般式 (IV) : $R_2 - NH - R_3$ [式中、

- R_2 は、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル及びシクロアルキニル基並びに芳香族基から選択されるが、これらの炭化水素鎖は、場合により N、O 及び S から選択される少なくとも 1 個のヘテロ原子により中断されており、そしてこれらは、場合により少なくとも 1 個の置換基により置換されており、そして

- R_3 は、水素原子、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル及びシクロアルキニル基並びに芳香族基から選択されるが、これらの炭化水素鎖は、場合により N、O 及び S から選択される少なくとも 1 個のヘテロ原子により中断されており、そしてこれらは、場合により少なくとも 1 個の置換基により置換されており、この置換基は、アルデヒド CHO を含まない] で示される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項記載のプロセス。

40

【請求項 7】

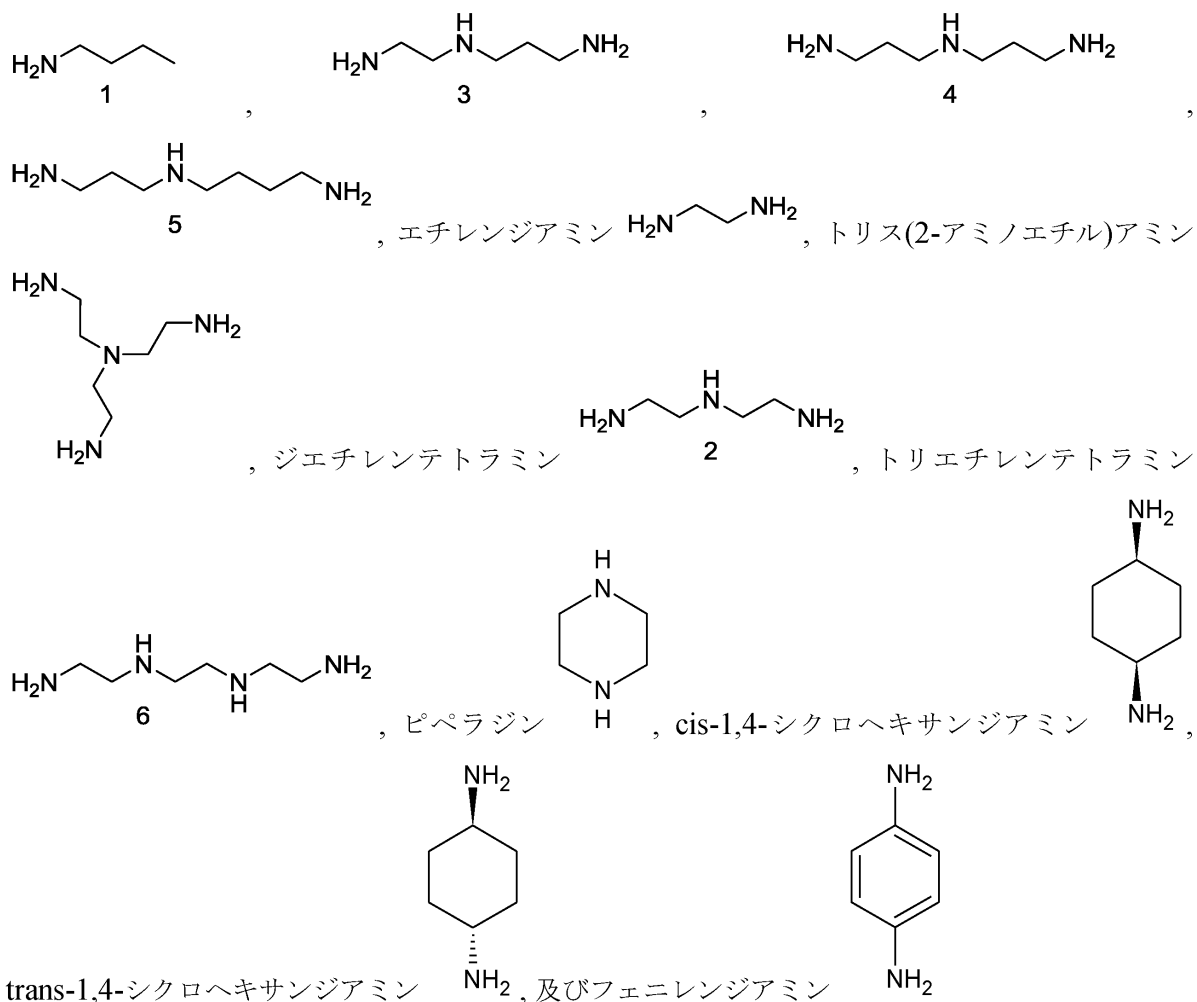
R_2 が、直鎖アルキル基であって、この炭化水素鎖が、場合により N、O 及び S から選択される少なくとも 1 個のヘテロ原子により中断されており、そしてこれが、場合により少なくとも 1 個の置換基により置換されている、直鎖アルキル基であり、そして R_3 が、水素原子である、請求項 6 記載のプロセス。

【請求項 8】

アミンが、下記化合物：

50

【化 18】



10

20

から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項記載のプロセス。

30

【請求項 9】

少なくとも 1 種のアミン及び CO_2 を、又はアミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を少なくとも 1 種の該化学元素と接触させることを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項記載のプロセス。

【請求項 10】

プロセスが、動的コンビナトリアル化学条件下で実施される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項記載のプロセス。

【請求項 11】

更に沈殿物の形成の観測の段階を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項記載のプロセス。

40

【請求項 12】

p ブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される少なくとも 1 種の化学元素を放出するためのプロセスであって、

- 少なくとも 1 種のアミン及び少なくとも 1 種のアルデヒド及び / 又は 1 種のイミン (アルデヒド及びアミンを接触させることにより形成された) 及び / 又は CO_2 、あるいは

- アミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を少なくとも 1 種の該化学元素を含む試料と接触させることにより形成される集合体の成分の、少なくとも部分的、好ましくは全体の分離を含むプロセス。

【請求項 13】

50

成分の分離が、加熱及び／又は加水分解により実施される、請求項 1 2 記載の少なくとも 1 種の化学元素を放出するためのプロセス。

【請求項 1 4】

分離によって、集合体を形成するアルデヒド類、イミン類、アミン類及び／又は CO_2 、あるいはこれらの誘導体の 1 種から、少なくとも 1 種の成分、好ましくは全ての成分を遊離及び／又は再形成することができる、請求項 1 2 又は 1 3 記載の少なくとも 1 種の化学元素を放出するためのプロセス。

【請求項 1 5】

p ブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される少なくとも 1 種の化学元素を検出、捕捉及び／又は放出するためのキットであって、少なくとも 1 種のアミン及び少なくとも 1 種のアルデヒド及び／又は 1 種のイミン及び／又は CO_2 、あるいはアミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を含むキットであって、このキットが、動的コンビナトリアル化学における使用に適切な支持体の形態で提供され、そしてこのアミン及びアルデヒドが、請求項 1 ~ 8 の一項中と同義である、キット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、p ブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される化学元素の選択的な検出、捕捉及び／又は放出に適切なプロセスに関する。これらのプロセスは、少なくとも 1 種のアミン、少なくとも 1 種のアルデヒド及び／又は 1 種のイミン及び／又は CO_2 から、あるいはアミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物から、少なくとも 1 種のこれらの化学元素と共に形成された分子集合体を利用する。本発明はまた、検出、捕捉及び／又は放出プロセスの実行用キットに関する。

【0002】

導入部

アクチニド金属及び希土類金属のような幾つかの化学元素は、多数の応用のために、例えば、電池、マグネット又は低電力照明において今日広く利用されている。たとえ希土類金属が地殻に豊富に存在する元素であったとしても、新しい技術のためのこれらの元素に対する、増加の一途をたどる世界需要、及び生産の中国の独占により、これらは戦略的要素となっている。

【0003】

混合物としての希土類金属の濃縮物は、非常に高純度レベルを得るための抽出鉱石の数段階の分離後に得られる。希土類金属濃縮物はまた、専門リサイクル業者により消費後の廃棄物から得ることができる。これに関連して、相互に又は他の元素からこれらの元素を分離する実現性に対して関心が高まっている。今まで、このタイプの元素の選択的ソーティングのプロセスは、イオンクロマトグラフィー及び選択的沈殿が放棄されて後、主として逆流的な液体／液体抽出プロセスに基づいている。これらの方法は、インフラ、時間及びエネルギーの観点からは高くつき、生産量及び性能は低い。

【0004】

希土類金属産業において使用される液体／液体分離法と比較して、操作及びインフラの費用をかなり削減できる、新規な分離アプローチが開発されてきた。その原理は、 CO_2 の存在下で特異的な分子レングアの自己集合について記述しており (Leclaire et al., J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, pp.3582-3593)、そして混合物の様々な成分を分離するためのこれらの分子集合体の使用を想定する、最近発表された論文に基づく。

【0005】

予期しないことに、上記論文に記載されたシステムと同様の単純な有機化合物のレングアを展開したシステムもまた、p ブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される化学元素を伴う精緻な構造物の形成を可能にする

ことが証明されている。これらの集合体の形成により、これらは沈殿するが、そのため、実施するのに安価で単純であり、そして環境に有害な廃棄物(CO_2)を使用することができる、上記の化学元素を検出、捕捉及び/又は放出するためのプロセスにおけるこれらの使用を想定できるようになる。

【0006】

発明の要約

本発明の第1の主題は、試料中のpブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される少なくとも1種の化学元素を検出及び/又は捕捉するためのプロセスであって、

- 少なくとも1種のアミン及び少なくとも1種のアルデヒド及び/又は1種のイミン (アルデヒド及びアミンを接触させることにより形成された) 及び/又は CO_2 、あるいは

10

- アミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を

少なくとも1種の該化学元素を含むことができる少なくとも1種の試料と接触させることを含むプロセスである。これらの成分を接触させる操作により、分子集合体が形成され、これによって、所望の化学元素(又は複数種の元素)が存在するとき、これ(ら)を検出及び/又は捕捉することができる。

【0007】

本発明の第2の主題は、pブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される少なくとも1種の化学元素を放出するためのプロセスであって、

20

- 少なくとも1種のアミン及び少なくとも1種のアルデヒド及び/又は1種のイミン 及び/又は CO_2 、あるいは

- アミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を

該化学元素(又は複数種の元素)を含む試料と接触させることにより形成される集合体の成分の、少なくとも部分的、好ましくは全体の分離を含むプロセスである。

【0008】

本発明の第3の主題は、分子集合体の形成のためのプロセスであって、

- 少なくとも1種のアミン及び少なくとも1種のアルデヒド及び/又は1種のイミン (アルデヒド及びアミンを接触させることにより形成された) 及び/又は CO_2 、あるいは

30

- アミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を

pブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される少なくとも1種の化学元素を含む少なくとも1種の試料と接触させることを含むプロセスである。

【0009】

本発明の最後の主題は、pブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される少なくとも1種の化学元素を検出、捕捉及び/又は放出するためのキットであって、少なくとも1種のアミン及び少なくとも1種のアルデヒド又は1種のイミン及び/又は CO_2 、あるいはアミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を含むキットである。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】 CO_2 の添加なしに製造されたライブラリーの15分及び2880分後の分析。各区画は、横座標上のアミンと縦座標上のアルデヒド又はイミンとの組合せに対応する。網掛け区画は、集合体の形成を示す沈殿の観測に相当する。

【図2】 CO_2 の存在下で製造されたライブラリーの15分及び2880分後の分析。各区画は、横座標上のアミンと縦座標上のアルデヒド又はイミンとの組合せに対応する。網掛け区画は、集合体の形成を示す沈殿の観測に相当する。

【0011】

50

発明の詳細な説明

本発明の化学元素を検出、捕捉及び／又は放出するためのプロセスは、化学元素を、少なくとも１種のアミン及び少なくとも１種のアルデヒド及び／又は１種のイミン及び／又は CO_2 と、あるいはアミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物と接触させるときの、分子集合体の形成に基づく。このような集合体の形成は、種々の成分を含む媒体中での沈殿物の形成により検出される。

【 0 0 1 2 】

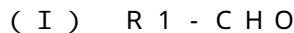
１つの実施態様において、本発明は、試料中のアルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される少なくとも１種の化学元素を検出及び／又は捕捉するためのプロセスであって、少なくとも１種のアミン、少なくとも１種のアルデヒド及び／又は１種のイミン、場合により CO_2 を、並びに場合によりアミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を、並びに少なくとも１種の該化学元素を接触させることを含むプロセスである。

【 0 0 1 3 】

本発明の集合体の様々な成分の説明

・アルデヒド

本発明のアルデヒドは、少なくとも１個のアルデヒド CHO 官能基を含む化合物である。よってこのアルデヒドは、一般式：

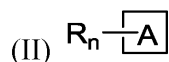


[式中、 R_1 は、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル及びシクロアルキニル基並びに芳香族基から選択されるが、これらの炭化水素鎖は、場合により N 、 O 及び S から選択される少なくとも１個のヘテロ原子により中断されており、そしてこれらは、場合により少なくとも１個の置換基により置換されている] で示することができる。好ましくは、この置換基は独立に、アミン ($-\text{NHR}$ 又は $-\text{NH}_2$)、ヒドラジン ($-\text{NH}-\text{NH}_2$)、ヒドラジド ($\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{NH}_2$)、又はヒドロキシルアミン ($-\text{O}-\text{NH}_2$) を含まない。好ましくは、この置換基は、以下に定義されるとおりである。

【 0 0 1 4 】

好ましくは、このアルデヒドは、一般式：

【 化 1 】



[式中、下記式：

【 化 2 】



は、 n が 5 ～ 7 の間である、 n 個の環員を含む、シクロアルキル類、シクロアルケン類、シクロアルキン類及び芳香族基から選択される炭化水素環を表し；好ましくは、 n は、5 又は 6 の値を有する] で示される。具体的には、この炭化水素環は、フェニルである。この炭化水素環は、場合により N 、 O 及び S から選択される少なくとも１個のヘテロ原子により中断されていてもよい。各 R_n 置換基は、水素原子、アルデヒド CHO 、ヒドロキシル $-\text{OH}$ 基、チオール $-\text{SH}$ 、ハロゲン原子、アルコキシ基及び $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 、好ましくは $\text{C}_1 - \text{C}_3$ のアルキルから選択される。好ましい実施態様において、各アルキル基は独立に、アミン ($-\text{NHR}$ 又は $-\text{NH}_2$)、ヒドラジン ($-\text{NH}-\text{NH}_2$)、ヒドラジド ($\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{NH}_2$)、又はヒドロキシルアミン ($-\text{O}-\text{NH}_2$) 置換基を含まない。少なくとも１個の R_n は、アルデヒド CHO を含むか、好ましくはアルデヒドである。

【 0 0 1 5 】

本発明において、アルキル基は、直鎖又は分岐の $C_1 - C_{20}$ 、好ましくは $C_1 - C_6$ 、特に $C_1 - C_3$ の炭化水素基を意味する。好ましくはアルキル基は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル及び *n*-ヘキシル基から選択される。このアルキル基は、場合により N、O 及び S から選択される少なくとも 1 個のヘテロ原子により中断されていてもよい。このアルキル基は、場合により、特にヒドロキシル類 ($-OH$)、アルコキシル類 ($-OR$)、チオール類 ($-SH$)、チオエーテル類 ($-SR$)、カルボニル類 ($-CHO$ 又は $-C(O)R$)、カルボキシル類 ($-COOH$ 又は $-COOR$)、アミン類 ($-NH_2$)、ヒドラジン類 ($-NH-NH_2$)、ヒドラジド類 ($C(O)-NH-NH_2$)、ヒドロキシルアミン類 ($-O-NH_2$)、ハロゲン類、イミン類 ($-CH=NR$)、オキシム類 ($-CH=NO$ 又は $-CH=NOH$)、ヒドラゾン類 ($-CH=N-NHR$)、アシルヒドラゾン類 ($-CH=N-NH-C(O)-R$)、アミナール類 ($-CH(NHR)-NHR'$)、オキサゾリジン類 ($-CH(OR)-NHR'$) 及びチアゾリジン類 ($-CH(SR)-NHR'$) [ここで、R 及び R' は、好ましくは独立に非置換炭化水素アルキル基であり、そして単結合だけを含む] から選択される少なくとも 1 個の基により、置換されていてもよい。

【0016】

アルケニル基は、追加として少なくとも 1 個の $C=C$ 二重結合を含む、上記と同義のアルキル基を意味する。

【0017】

アルキニル基は、追加として少なくとも 1 個の $C\equiv C$ 三重結合を含む、上記と同義のアルキル基を意味する。

【0018】

シクロアルキル、シクロアルケニル及びシクロアルキニル基は、それぞれ環状アルキル、アルケニル及びアルキニル基を表す。

【0019】

芳香族基は、二重結合及び/又は孤立電子対から形成された共役系を含む少なくとも 1 個の平面環であって、この環の各原子が p 軌道を含み、この p 軌道が重なり、そして電子の非局在化により分子のエネルギーの低下が起こる環を含む基である。好ましくは、芳香族基は、フェニル、ピリジニル、ピリミジニル、ピラジニル、トリアジニル、フラニル、チオフェニル、ピロリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル及びナフチル基から選択される。非常に好ましくは、この芳香族基はフェニルである。

【0020】

アルコキシル ($-O$ -アルキル) 基は、上記と同義のアルキル基であって、酸素原子を介して分子の残りに結合しているアルキル基を意味する。

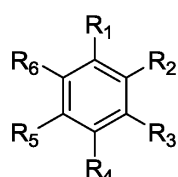
【0021】

ハロゲンは、フッ素、臭素、塩素及びヨウ素から選択される原子、好ましくは塩素又は臭素を意味する。

【0022】

好ましくは、このアルデヒドは、式 (III) :

【化 3】

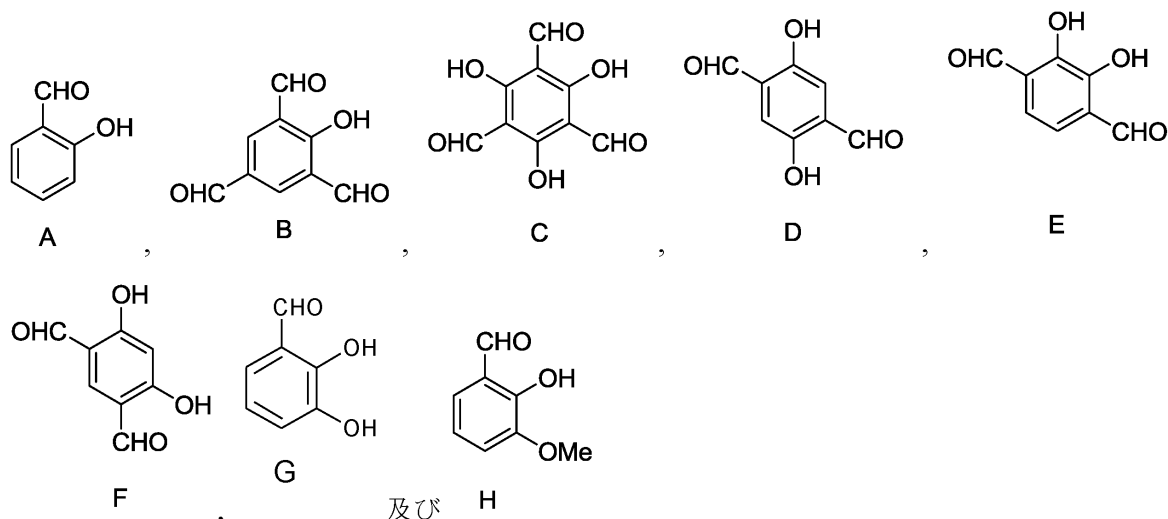


[式中、 $R_1 \sim R_6$ の少なくとも 1 個は、アルデヒド基であり、そして他は、水素原子、 $C_1 - C_{20}$ アルキル基、ヒドロキシル基、チオール基、ハロゲン原子及び $C_1 - C_{20}$ アルコキシル基から選択される] で示される。

【 0 0 2 3 】

好ましい実施態様において、アルデヒドは、下記化合物：

【 化 4 】



10

から選択される。

20

【 0 0 2 4 】

非常に好ましくは、このアルデヒドは、化合物（ B ）及び（ C ）から選択され；特にこのアルデヒドは、化合物（ C ）である。

【 0 0 2 5 】

本発明のアルデヒドは、当該分野において公知の任意の適切な合成経路により入手することができる。即ち、例えば、本発明の幾つかのアルデヒドは、ヘキサメチレンテトラミンとのDuff反応により入手できる。

【 0 0 2 6 】

・ アミン

本発明のアミンは、少なくとも1個、好ましくは1個又は2個の第1級アミン - NH₂又は第2級アミン - NHR官能基（ここで、Rは上記のとおりである）、及び場合により少なくとも1個の第3級アミン官能基を含む化合物である。本発明のアミンは、一般式（IV）R₂ - NH - R₃〔式中、R₂は、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル及びシクロアルキニル基並びに芳香族基から選択されるが、これらの炭化水素鎖は、場合によりN、O及びSから選択される少なくとも1個のヘテロ原子により中断されており、そしてこれらは、場合により少なくとも1個の上記と同義の置換基により置換されており、この置換基は、好ましくはアルデヒド CHOを含まず；R₃は、水素原子、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル及びシクロアルキニル基並びに芳香族基から選択されるが、これらの炭化水素鎖は、場合によりN、O及びSから選択される少なくとも1個のヘテロ原子により中断されており、そしてこれらは、場合により少なくとも1個の上記と同義の置換基により置換されている〕で示すことができる。好ましくは、この置換基は独立に、アルデヒド CHOを含まない。

30

40

【 0 0 2 7 】

1つの実施態様において、アミンは、ちょうど1個のアミン官能基を含む。

【 0 0 2 8 】

第2の実施態様において、アミンは、少なくとも2個のアミン官能基、好ましくは少なくとも3個、少なくとも4個又は少なくとも5個の官能基を含む。詳しくは、このアミンは、R₃が水素原子であり、そしてR₂がアルキル基であり、これの炭化水素鎖が少なくとも1個の窒素原子により中断されているものである。

50

【 0 0 2 9 】

特定の実施態様において、本発明のプロセスは、特に少なくとも 2 個のアミン官能基を含むアミンを、アルデヒドとちょうど 1 個のアミン官能基を含むアミンとの反応により形成されたイミンと接触させることを含む。

【 0 0 3 0 】

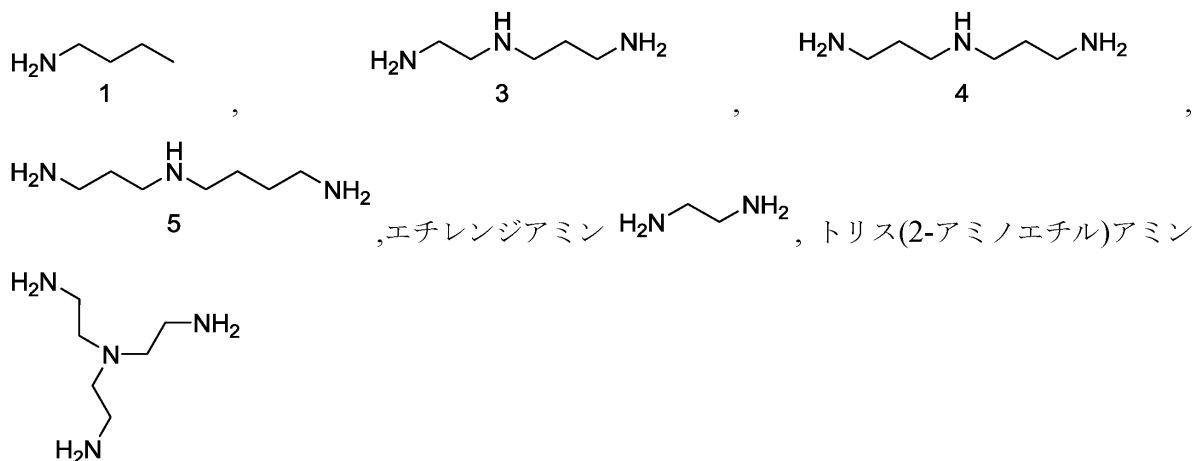
別の特定の実施態様において、本発明のプロセスは、特に少なくとも 2 個のアミン官能基を含むアミンを、ちょうど 1 個のアミン官能基を含むアミンと CO_2 との反応により形成された付加物と接触させることを含む。

【 0 0 3 1 】

好ましくは、本発明のアミンは、以下の化合物：

10

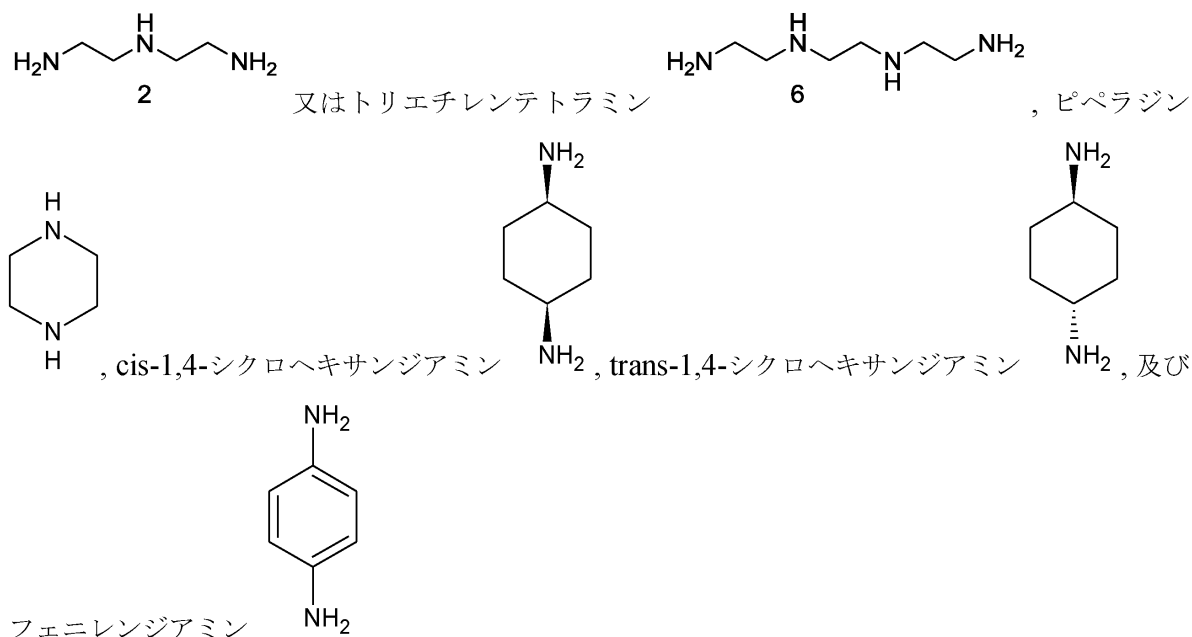
【 化 5 】



20

ポリエチレンジアミン、特に直鎖又は分岐のポリエチレンジアミン、特にジエチレントトラミン：

【 化 6 】



30

40

から選択される。

【 0 0 3 2 】

好ましい実施態様において、このアミンは、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン (2)、トリエチレントトラミン (6) 及びトリス(2-アミノエチル)アミンから選択

50

される。

【 0 0 3 3 】

非常に好ましくは、このアミンは、化合物 (2) である。

【 0 0 3 4 】

本発明のアルデヒド類及びアミン類は、その構造特性の、例えば、反応性 (アルデヒド及び / 又はアミン) 官能基の数の及び / 又は分子量の関数として当業者により選択される。集合体の形成は、アミン類のアミン基とアルデヒド類のアルデヒド基との反応によるイミン結合の形成を伴う。ヒドラゾン、オキシム、アミナール、オキサゾリジン、チアゾリジン及び / 又はカルバマート型の結合もまた展開される。

【 0 0 3 5 】

10

・イミン

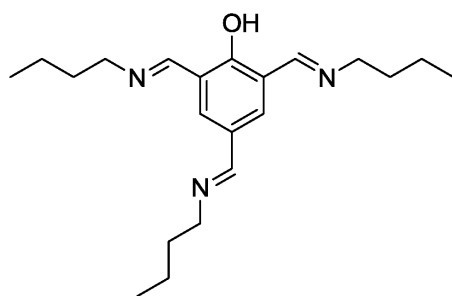
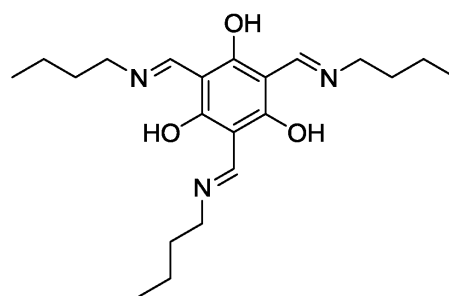
本発明のイミンは、本発明のアルデヒドを上記と同義の式 (IV) のアミンと接触させることにより得られる。好ましくは、このアミンは、ちょうど 1 個のアミン官能基を含む。好ましくは、R 2 は、単結合だけを含む非置換炭化水素アルキル基であり、そして R 3 は、水素原子である ; 特に、このアミンは、n - ブチルアミンである。本発明の実施態様では、本発明のアルデヒドの全ての C H O 基がアミンと反応する。本発明の別の実施態様では、アルデヒドの幾つかの C H O 基のみがアミンと反応する。即ち、本発明のイミンは、C H O 基とイミン基の両方を含むことができる。

【 0 0 3 6 】

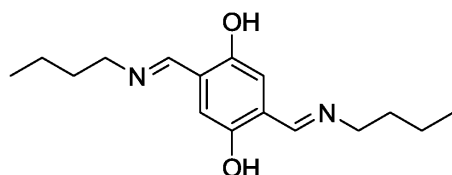
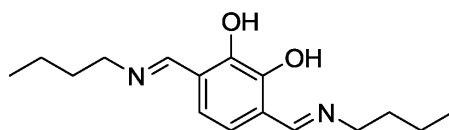
好ましくは、本発明のイミンは、以下の化合物 :

20

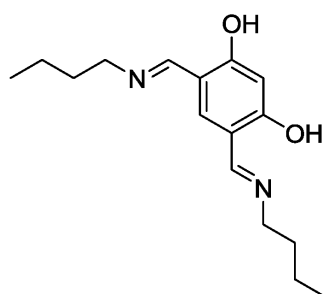
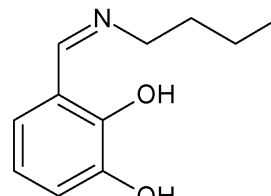
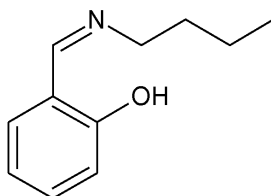
【化 7】

A1₃B1₃

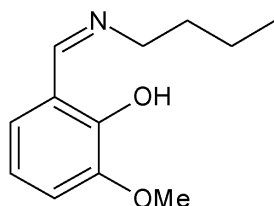
10

Cl₂D1₂D1₃

20

E1₂

及び



30

から選択される。

【 0 0 3 7 】

非常に好ましくは、このイミンは、化合物 (A1₃) 及び (B1₃) から選択される；特に、このポリイミンは、化合物 (B1₃) である。

【 0 0 3 8 】

・アミン及びCO₂を接触させることにより形成された付加物

40

本発明の付加物は、本発明のアミンを二酸化炭素と接触させることにより、入手することができ、好ましくは得られる。この付加物は、カルバマートであってよい。使用されるアミンに応じて、この付加物はまた、アミナル（アミンが、エタンジアミン又はプロパンジアミンであるならば）、オキサゾリジン（アミンが、アミノエタノール又はアミノプロパノールであるならば）又はチアゾリジン（アミンが、アミノエタンチオール又はアミノプロパンチオールであるならば）であってもよい。

【 0 0 3 9 】

・二酸化炭素

本発明のプロセスにより形成される集合体は、場合により二酸化炭素を含むことができる。使用される二酸化炭素は、人間の活動に由来してもよく、その代表は廃棄物である；

50

例えば、燃焼煙道ガス、製油所ガス、セメント工事ガス又は高炉ガスから生じてよい。

【0040】

・化学元素

本発明のプロセスにより形成される集合体は、pブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される少なくとも1種の化学元素を含む。

【0041】

本発明の文脈において、pブロック金属は、周期表のp群からの金属元素を意味する。pブロック金属の群は、アルミニウム¹³ Al、ガリウム³¹ Ga、インジウム⁴⁹ In、スズ⁵⁰ Sn、タリウム⁸¹ Tl、鉛⁸² Pb、ビスマス⁸³ Bi、ポロニウム⁸⁴ Po及びフレロビウム¹¹⁴ Flを含む。好ましくは、このpブロック金属はインジウムである。

10

【0042】

本発明の文脈において、アルカリ金属は、水素を除いて周期表の第1列の元素を意味する。アルカリ金属の群は、リチウム³ Li、ナトリウム¹¹ Na、カリウム¹⁹ K、ルビジウム³⁷ Rb、セシウム⁵⁵ Cs及びフランシウム⁸⁷ Frを含む。好ましくは、このアルカリ金属はセシウムである。

【0043】

本発明の文脈において、アルカリ土類金属は、周期表の第2列の元素を意味する。アルカリ土類金属の群は、ベリリウム⁴ Be、マグネシウム¹² Mg、カルシウム²⁰ Ca、ストロンチウム³⁸ Sr、バリウム⁵⁶ Ba及びラジウム⁸⁸ Raを含む。

20

【0044】

本発明の文脈において、アクチニド金属は、アクチニウム⁸⁹ Ac、トリウム⁹⁰ Th、プロトアクチニウム⁹¹ Pa、ウラン⁹² U、ネプツニウム⁹³ Np、プルトニウム⁹⁴ Pu、アメリシウム⁹⁵ Am、キュリウム⁹⁶ Cm、バークリウム⁹⁷ Bk、カリホルニウム⁹⁸ Cf、アインスタイニウム⁹⁹ Es、フェルミウム¹⁰⁰ Fm、メンデレビウム¹⁰¹ Md、ノーベリウム¹⁰² No及びローレンシウム¹⁰³ Lrを意味する。好ましくは、このアクチニド金属は、トリウム及びウランから選択される。

【0045】

本発明の文脈において、希土類金属は、スカンジウム²¹ Sc、イットリウム³⁹ Y及び15個のランタニド金属を意味する。ランタニド金属は、ランタン⁵⁷ La、セリウム⁵⁸ Ce、プラセオジウム⁵⁹ Pr、ネオジウム⁶⁰ Nd、プロメチウム⁶¹ Pm、サマリウム⁶² Sm、ユーロピウム⁶³ Eu、ガドリニウム⁶⁴ Gd、テルビウム⁶⁵ Tb、ジスプロシウム⁶⁶ Dy、ホルミウム⁶⁷ Ho、エルビウム⁶⁸ Er、ツリウム⁶⁹ Tm、イッテルビウム⁷⁰ Yb及びルテチウム⁷¹ Luを意味する。好ましくは、この希土類金属は、ランタン及び/又はルテチウムを含む。

30

【0046】

特定の実施態様では、少なくとも1個の化学元素は、希土類金属、特にLa及び/又はLuである。

40

【0047】

この化学元素は、別の原子への結合なしに元素形態で、又は塩若しくは錯体のような誘導体の形態で他の成分と接触させることができる。例えば、この元素は、硝酸塩、トリフルオロ酢酸塩又は酢酸塩の形態で他の成分と接触させることができる。

【0048】

本発明の検出及び/又は捕捉プロセスが実施される試料は、上記と同義の1種以上の化学元素を含むことが可能な任意のタイプの試料であってよい。これは、任意の起源の試料であってよい。

【0049】

本発明のプロセスにより形成される集合体の種々の成分の量(絶対又は相対)は、集合

50

体の形成を最適化するために当業者ならば調整することができる。詳しくは、当業者は、アルデヒドの及びアミンの相対割合を、これら両方のタイプの成分が所望の集合体の一部を形成する場合に、まとめられたアルデヒド官能基の数に対するアミン官能基の数の比が、およそ 0.1 ~ およそ 10 の間、好ましくはおよそ 0.8 ~ およそ 1.2 の間であり、特にほぼ 1 に等しいように、調整できる立場にある。

【0050】

特定の実施態様において、検出及び／又は捕捉が望まれる元素のモル数に対するアミンのモル数の比は、6 以上、好ましくは 12 以上である。いずれか 1 つの理論に委ねたい訳ではないが、このような比によって、この化学元素の存在下で形成される沈殿物に熱可逆性の性質を与えることができると考えられる。即ち、この場合には、好ましくは 100

10

【0051】

このような熱可逆性を獲得可能にする、検出及び／又は捕捉が望まれる元素のモル数に対するアミンのモル数の比の値は、硝酸塩、酢酸塩又はトリフルオロ酢酸塩のような、検出及び／又は捕捉が望まれる化学元素の対イオンの関数として恐らく変化しうる。

【0052】

本発明において、数値に関する「およそ」という用語は、該数値のプラス・マイナス 10 % の間の区間を意味する。

【0053】

20

化学元素を検出及び／又は捕捉するためのプロセス

本発明の化学元素を検出及び／又は捕捉するためのプロセスは、

- 少なくとも 1 種のアミン及び少なくとも 1 種のアルデヒド及び／又は 1 種のイミン（アルデヒド及びアミンを接触させることにより形成された）及び／又は CO_2 、あるいは

- アミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を p ブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される少なくとも 1 種の化学元素を含むことができる少なくとも 1 種の試料と接触させることを含む。

【0054】

30

好ましくは、このプロセスは、少なくとも 1 種のアミン及び CO_2 、又はアミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を該試料と接触させることを含む。

【0055】

接触操作は、当該分野において公知の任意の適切な手法により実施することができる。好ましくは、接触操作は、周囲温度、即ち、およそ 15 ~ およそ 25 の間で実施される。

【0056】

このプロセスは、場合により更に、得られる混合物を接触操作の温度よりも高い温度まで、好ましくは 26 ~ 100 の間の温度まで、特に 90 近くの温度まで加熱する段階を含む。この場合に、本プロセスはまた、続いて上記と同義の周囲温度まで低下させる混合物の調節冷却の段階を含む。

40

【0057】

この場合に、沈殿物は、周囲温度での接触操作中に、及び／又はこのプロセスの最後の冷却中に得られる。

【0058】

当業者は、特に集合体の成分の化学特性の関数として、並びに集合体の熱力学的及び／又は速度論的な安定性基準の関数として、本プロセスを実施するための適切な温度及び冷却の適切な速度を選択できる立場にある。即ち、熱力学的でかつ速度論的でない条件下で沈殿を得るためには、媒体を加熱し、次に緩やかにこれを冷却することが有利であろう。いずれか 1 つの理論に委ねたい訳ではないが、熱力学的条件下で得られる沈殿物によって

50

、一般的にはより良い選択性及びより良い可逆性を得ることができると考えられる。高温では、交換が有利に働き、集合体は、温度降下が緩やかならば最も安定な配置に自己組織化してしまい、そしてこのためにまた、より大量の化学元素を捕捉できることになる。

【 0 0 5 9 】

接触操作は、機械的又は磁氣的攪拌によるか、又はこれらによらず、そして好ましくは調節雰囲気下で、例えば、不活性アルゴン雰囲気下で実施することができる。集合体が CO_2 の存在下で形成される本発明の実施態様において、調節雰囲気は、好ましくは CO_2 を含む；特にこれは、 CO_2 雰囲気である。 CO_2 はまた、他の成分及び上記と同義の化学元素を含むことができる試料を含む液体に CO_2 をバブリングすることにより、該液体媒体への炭酸塩及び／又は炭酸水素塩の添加により、及び／又はドライアイスの添加により供給することができる。

10

【 0 0 6 0 】

様々な成分及び上記と同義の化学元素を含むことができる試料を含む液体媒体は、好ましくは液体媒体である。

【 0 0 6 1 】

様々な成分は、連続的に又は同時にのいずれかで接触させることができる。好ましくは、アミン、アルデヒド及び／又はイミン及び／又は CO_2 、あるいはアミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を、化学元素を含むことができる試料と同時に接触させる。「同時に」という用語は、様々な成分を短時間で、例えば、0～30分の間で接触させることを意味する。詳しくは、これは15分未満、10分未満、5分未満、2分未満又は1分未満程度である。好ましい実施態様において、化学元素を含むことができる試料の添加は、他の成分の混合後2分未満で実施される。

20

【 0 0 6 2 】

成分は、任意の順序で添加することができ、そして当業者は、それぞれの成分の性質の関数の最も適切な順序を決定できる立場にある。好ましい実施態様において、化学元素を含むことができる試料は、集合体の他の成分の後に添加される。

【 0 0 6 3 】

様々な成分は、他の化合物の存在下で、例えば、少なくとも1種の溶媒の存在下で、場合により接触させることができる。溶媒は、例えば、その溶解を促進するために、接触させる成分に適した任意の有機又は水性溶媒から選択することができる。1つの実施態様において、溶媒は、アルコール類から選択される；例えば、これはエタノール又はメタノールである。溶媒は、無水の形態で、又は様々な水和度で使用することができる。また、使用できる他の化合物の中で、上記と同義のアミン類に言及することができる。

30

【 0 0 6 4 】

本発明の集合体の形成は、例えば、単純な濾過及び／又は遠心分離により反応媒体から容易に分離することができる、沈殿物の出現によって表示される。

【 0 0 6 5 】

よって本発明のプロセスの化学元素を検出及び／又は捕捉する段階は、様々な成分を接触させた後のこの沈殿物の観測により実施される。

【 0 0 6 6 】

有利には、検出段階は更に、化学元素を含まず、対照試料と表される同様の試料との、得られる試料の比較を含む。

40

【 0 0 6 7 】

同様に、検出段階は更に、化学元素を含む同様の試料との、得られる試料の比較を含むことができる。

【 0 0 6 8 】

これは、検出及び／又は捕捉すべき元素の存在（又は非存在）の検出が、元素が存在する場合の沈殿物の出現、及び元素が存在しない場合の同じ条件下での沈殿物の非存在により検証されるからである。

【 0 0 6 9 】

50

本発明の検出及び／又は捕捉プロセスは、試料中の少なくとも１種の化学元素の非存在、存在及び／又は量（絶対又は相対）を決定するために利用することができる。

【００７０】

本発明の検出及び／又は捕捉プロセスは、沈殿する形成された分子集合体の分離の段階を場合により含む。

【００７１】

分離段階は、当業者には公知の任意の適切な手法により実施することができる。例えば、分離は、沈降、濾過、篩過、遠心分離、蒸発及び／又は蒸留による分離によって実施することができる。有利には、この分離段階は、単純な濾過及び／又は遠心分離により実施される。当業者は、最適な分離を得るために選択された手法のパラメーターを調整できる立場にある。例えば、該当業者は、最適な分離を得るために、当該集合体に対して、及び当該試料に対して、フィルターの性質及び／又は細孔のサイズのような濾過のパラメーター、及び／又は遠心分離速度のような遠心分離のパラメーターを調整できる立場にある。

10

【００７２】

本発明の検出及び／又は捕捉プロセスが実施される試料は、上記と同義の１種以上の化学元素を含むことができる任意のタイプの試料であってよい。この試料は、気体、液体又は固体形態で提供することができる；好ましくは、液体又は固体形態で提供される。１種以上の標的化学元素を含むことができる試料が、実際はこれらの元素を含まない場合に、又はどの元素も具体的に利用される成分との分子集合体の形成ができないどのような場合にも、本発明の検出及び／又は捕捉プロセスからは、集合体の形成が起こらないか、又は沈殿の観測が行われない。このような実施態様において、本発明のプロセスは、少なくとも１種の標的化学元素の試料中の非存在を検出するためのプロセスである。この試料は、対照試料と表される。

20

【００７３】

好ましくは、本発明の検出及び／又は捕捉プロセスは、少なくとも１種のアミン及び／又は少なくとも１種のアルデヒド及び／又はイミン及び／又は CO_2 、あるいはアミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を含む動的コンビナトリアルライブラリー内で本発明により実施される。

【００７４】

本発明の検出及び／又は捕捉プロセスは、現在の検出及び／又は捕捉手法に対して紛れもない利点を示す。

30

【００７５】

即ち、本発明の捕捉プロセスは、必ずしも高温を伴わず、そしてこのプロセスは有利には、周囲温度で実施することができる。比較して、冶金学的プロセスは、一般には数百度の温度で実施される。

【００７６】

次に、集合体を形成する「分子レンガ」、即ち、アルデヒド類、イミン類及び／又はアミン類は、単純であり、時に特別注文の合成を必要としない市販の化合物である。

【００７７】

次に、分離プロセスは、唯一の分離段階として、例えば、濾過又は遠心分離による単純な相分離を伴うが、この分離法は、この分野において従来から利用される抽出又はクロマトグラフィー分離のような、更に大量の溶媒を消費する他の分離手法よりも、実施するのがはるかに単純ではるかに経済的である。

40

【００７８】

次に、本発明のプロセスは、特に放出後、集合体を形成する「分子レンガ」の少なくとも少量の再循環及び／又は再使用を可能にすることができる。成分の再使用のこの実現可能性によって、このプロセスの出口での流出物を限定すること、実に抑制することさえ可能になる。

【００７９】

最後に、本発明の集合体は、捕捉剤として、廃棄物である二酸化炭素を利用することが

50

できる。

【0080】

その結果、本発明に想定された化学元素のために従来利用された分離プロセスと比較して、本発明のプロセスは、明らかに経済的であり、多くのエネルギーを消費しないが、このことは、産業上の大きな利点に相当する。

【0081】

更に、数種の化学元素、好ましくは数種の希土類金属が存在するある種の条件下では、本発明の集合体は、ちょうど1つのタイプの化学元素により選択的に形成しうることが証明されている。例えば、20個にも届く数の分離因子が、本発明のプロセスを実施することにより、1種の同じ試料中の、例えば、La及びLuのような2種の希土類金属の分離

10

【0082】

本発明の1つの実施態様において、本発明のプロセスによる少なくとも1種の化学元素の検出及び/又は捕捉は、ある化学元素に選択的である。

【0083】

本発明の別の主題は、集合体の成分の少なくとも部分的、好ましくは全体の分離又は解離によって、集合体内に捕捉された元素（又は捕捉された複数種の元素）を放出するためのプロセスである。この分離は、集合体の少なくとも部分的な、例えば、好ましくは100以下の温度での加熱により、あるいは加水分解により、特に酸若しくは塩基性加水分解により、又は中性緩衝媒体中での加水分解により実施することができる。好ましくは、集合体の成分の分離によって、集合体の成分の少なくとも幾つか、好ましくは全ての成分を遊離及び/又は再形成することができる。よって、1つの実施態様において、この分離によって、集合体を形成するアルデヒド類、イミン類、アミン類及び/又はCO₂、あるいはこれらの誘導体の1種から、少なくとも1種の成分、好ましくは全ての成分を遊離及び/又は再形成することができる。「これらの誘導体の1種」という表現は、アルデヒドの又はアミンの化学誘導体であって、当業者がそのアルデヒド又はアミンを再形成する方法を知っている化学誘導体を意味する。例えば、この放出プロセスによって、集合体を形成するためにイミンが使用された場合には、アルデヒドを遊離することができる。このような分離によって、例えば、本発明の新しいプロセスにおいて、回収された成分を再使用することができ、したがって本プロセスを実施するコストを削減することができる。集合体の解離が加水分解により実施される場合には、放出プロセスは更に、加水分解後に、成分の再使用を可能にするために、得られる水溶液の除去の段階を含むことができる。

20

30

【0084】

本発明の放出プロセスにおいて、pブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される化学元素（又は複数種の元素）は、化学元素の形態で、又は化学元素を含む誘導体の形態で、例えば、錯体又は塩の形態でのいずれかで遊離する。

【0085】

本発明の別の主題は、分子集合体の形成のためのプロセスであって、

- 少なくとも1種のアミン及び少なくとも1種のアルデヒド及び/又は1種のイミン（アルデヒド及びアミンを接触させることにより形成された）及び/又はCO₂、あるいは

40

- アミン及びCO₂を接触させることにより形成された付加物を

pブロック金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アクチニド金属及び希土類金属から選択される少なくとも1種の化学元素を含む、少なくとも1種の試料と接触させることを含むプロセスである。

【0086】

このプロセスにより形成される分子集合体もまた、本発明の主題である。

【0087】

本発明の別の主題は、少なくとも1種のアミン及び少なくとも1種のアルデヒド及び/

50

又はイミン及び／又は CO_2 、あるいはアミン及び CO_2 を接触させることにより形成された付加物を含むキットであって、これらの成分が上記と同義であるキットである。

【0088】

このキットは、特に本発明の少なくとも1種の化学元素を検出、捕捉及び／又は放出するのに適している。このキットは、少なくとも2種のアルデヒド類及び／又はイミン類及び／又は少なくとも2種のアミン類を含むことができる。このキットは、特に動的コンビナトリアル化学における使用に適切な支持体の形態で提供することができるが、該支持体は幾つかのウェルであって、各ウェルが少なくとも1種のアミン及び場合により少なくとも1種のアルデヒド及び／又はイミンを含む、ウェルを含む。この支持体は、例えば、ウェルを含むプレートであってよい。

10

【0089】

特に断りない限り、「収率」という用語は、本発明においてモル収率を意味する。

【0090】

本発明の利点は、後述の実施例から更に明らかに浮かび上がるが、これらの実施例は、専ら例証のために提供されるものであり、本発明を限定するものではない。

【0091】

実施例

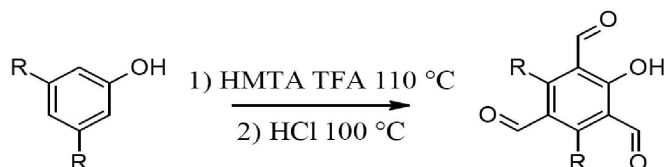
実施例1：集合体の成分の調製

1.1 アルデヒド類の調製

アルデヒド(B)及び(C)は、以下の条件によりDuff反応を利用したフェノールのトリホルミル化により合成された：

20

【化8】



化合物 B R=H 55%

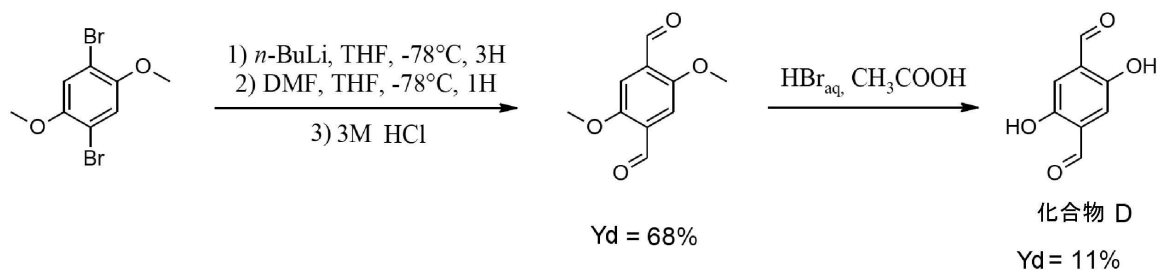
化合物 C R=OH 11%

30

【0092】

アルデヒド(D)は、以下の反応：

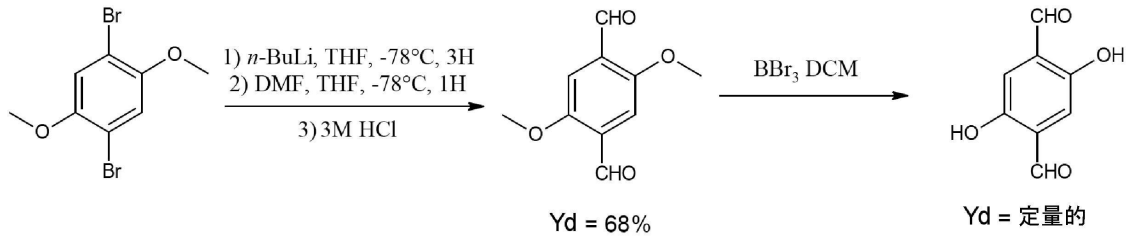
【化9】



40

により又は以下の反応：

【化 10】



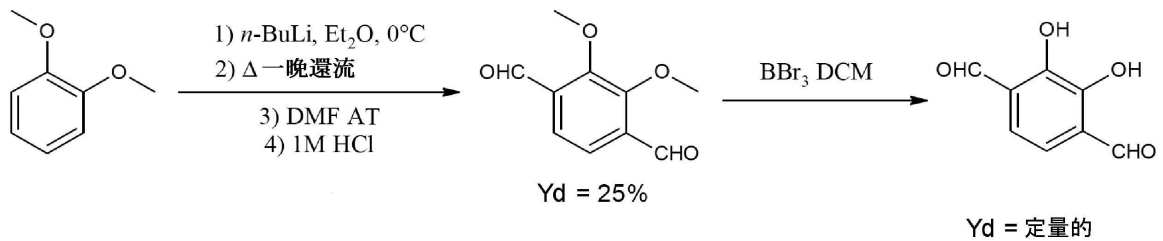
により合成された。

10

【0093】

アルデヒド (E) は、以下の反応：

【化 11】



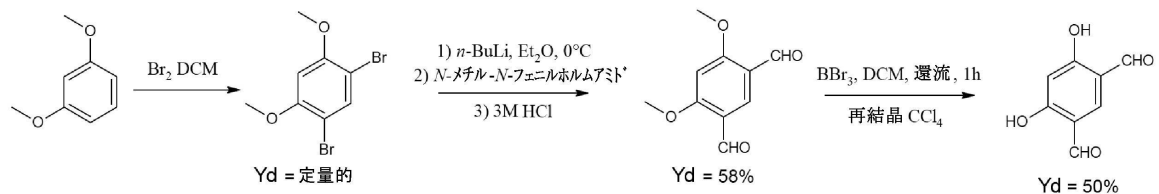
20

により合成された。

【0094】

アルデヒド (F) は、以下の反応：

【化 12】



30

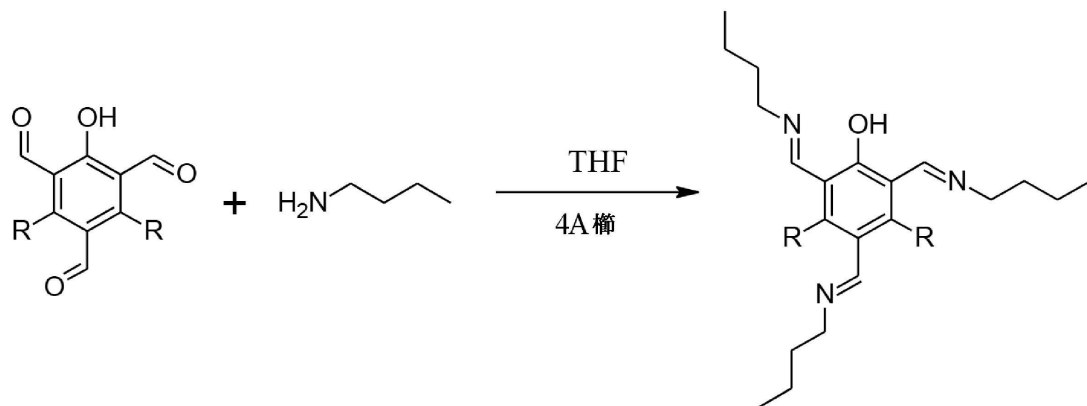
により合成された。

【0095】

1.2 イミン類の調製

イミン類 (A1₃) 及び (B1₃) は、以下の反応：

【化 13】



40

によりアルデヒド (B) 及び (C) と n - ブチルアミンとの反応によって形成された。

50

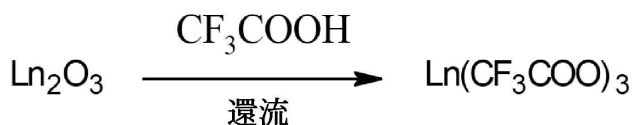
【 0 0 9 6 】

1 . 3 ランタニド塩の調製

ランタン、ガドリニウム及びルテチウム塩は、トリフルオロ酢酸及び水の混合物中で 1 2 時間加熱還流した酸化物から調製された。

【 0 0 9 7 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 9 8 】

$\text{La}(\text{CF}_3\text{COO})_3$: La_2O_3 2 . 9 9 g を蒸留水 3 2 ml に懸濁して、続いてトリフルオロ酢酸 4 0 ml を滴下により加える。この混合物を 1 1 0 ° で一晩攪拌する。この溶液を焼結ガラスロートにより濾過して、濾液をロータリーエバポレーターで蒸発させる。得られる固体をエタノールに 3 回とる。真空乾燥後、白色の粉末の形態で 9 0 % の収率で塩 (7 g) を得る。

【 0 0 9 9 】

$\text{Lu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$: Lu_2O_3 0 . 5 g を蒸留水 8 ml に懸濁して、続いてトリフルオロ酢酸 1 0 ml を滴下により加える。この混合物を 1 1 0 ° で一晩攪拌する。この溶液を焼結ガラスロートにより濾過して、濾液をロータリーエバポレーターで蒸発させる。得られる固体をエタノールに 3 回とる。真空乾燥後、白色の粉末の形態で 9 0 % の収率で塩 (1 g) を得る。

20

【 0 1 0 0 】

$\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$: Gd_2O_3 5 g を蒸留水 8 0 ml に懸濁して、続いてトリフルオロ酢酸 1 0 0 ml を滴下により加える。この混合物を 1 1 0 ° で一晩攪拌する。この溶液を焼結ガラスロートにより濾過して、濾液をロータリーエバポレーターで蒸発させる。得られる固体をエタノールに 3 回とる。真空乾燥後、白色の粉末の形態で 9 0 % の収率で塩 (1 1 g) を得る。

【 0 1 0 1 】

1 . 4 硝酸インジウム、硝酸ネオジム、硝酸プラセオジム及び硝酸ルテチウムの調製

硝酸インジウム $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 、硝酸ネオジム $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、硝酸プラセオジム $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 及び硝酸ルテチウム $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ は、それぞれ酸化インジウム、酸化ネオジム、酸化プラセオジム及び酸化ルテチウムへの硝酸による攻撃によって得られた。対応する酸化物 1 g を蒸留水 2 0 ml に分散させ、6 8 % 硝酸 1 0 ml を加える。この混合物を、酸化物が完全に溶解するまで加熱還流し、周囲温度に戻した後、この溶液を濾過する。溶媒の完全な蒸発及び羽根ポンプを用いた乾燥後に、硝酸塩が得られる。

30

【 0 1 0 2 】

1 . 5 酢酸インジウム、酢酸ネオジム、酢酸プラセオジム及び酢酸ルテチウムの調製

酢酸インジウム $\text{In}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ 、酢酸ネオジム $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ 、酢酸プラセオジム $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ 及び酢酸ルテチウム $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ は、それぞれ酸化インジウム、酸化ネオジム、酸化プラセオジム及び酸化ルテチウムへの酢酸による攻撃によって得られた。対応する酸化物 1 g を蒸留水 2 0 ml に分散させ、6 8 % 酢酸 2 0 ml を加える。この混合物を、酸化物が完全に溶解するまで加熱還流し、周囲温度に戻した後、この溶液を濾過する。溶媒の完全な蒸発及び羽根ポンプを用いた乾燥後に、酢酸塩が得られる。

40

【 0 1 0 3 】

実施例 2 : 動的コンビナトリアル化学による集合体の形成の証明

アルデヒド (又はイミン) 1 当量、金属塩 1 当量及びアミン 2 当量を混合することにより、様々なライブラリーを調製した。ライブラリー中の最終濃度は、2 0 mM アルデヒド又はイミン、2 0 mM 金属塩及び 4 0 mM アミンである。ライブラリーに使用される実体

50

は、説明に提供された化合物の番号により略記されている。アルデヒド類から調製されたライブラリーの場合には、当初は可溶性の混合物を得るために、アルデヒド官能基当たり n - ブチルアミン 1 当量を導入した。

【 0 1 0 4 】

このライブラリーを CO_2 又はアルゴン雰囲気下に置いた。ライブラリーを 3 回複製した。

【 0 1 0 5 】

得られる結果の例として、図 1 及び 2 は、時間が 15 分及び 2880 分である 2 種の実験に関して、試験条件それぞれについてのライブラリーの解析をまとめている。表中の網掛け区画は、沈殿物（本発明の集合体の形成に特徴的）が観測できた実験に相当する。

【 0 1 0 6 】

本発明では、アルデヒド又はイミン、アミン、場合により二酸化炭素並びにランタン及びルテチウムから選択される化学元素を接触させることにより、多数の条件下で本発明の集合体の形成が可能になったことは明らかである。

【 0 1 0 7 】

実験はまた、反応媒体から、アルデヒド（又はイミン）又はアミン又はランタン及びルテチウムから選択される化学元素のいずれかを欠きながら行われたが、それぞれの場合に、本発明の集合体の形成に特徴的な沈殿物の形態は観測できなかった。ある場合には、沈殿が起こらず、そして他の場合には、希薄で単離できないあまり豊富でない沈殿物のみが形成された。

【 0 1 0 8 】

実施例 3：選択性試験

アルデヒド（又はイミン）1 当量、ランタン塩 1 当量、ルテチウム塩 1 当量及びアミン 2 当量を混合することにより、ライブラリーを調製した。ライブラリー中の最終濃度は、20 mM アルデヒド（又はイミン）、20 mM ランタン、20 mM ルテチウム及び 40 mM アミンである。ライブラリーの最終容量は 6 ml である。沈殿物の存在の観測以降、沈殿物を分離した。得られた沈殿物の元素分析の結果は、以下の表 1 にまとめられる。

【 0 1 0 9 】

【表 1】

	沈殿物	元素分析					
		C	H	La	Lu	N	La/Lu 比
Ar	A : 3 : La/Lu	28.19	3.45	12.25	17.41	6.79	0.70
	A : 4 : La/Lu	29.78	3.83	12.01	16.32	6.32	0.74
	Al ₃ : 3 : La/Lu	29.39	3.60	11.16	15.97	6.94	0.70
	C : 3 : La/Lu	31.30	3.87	10.16	15.09	6.87	0.67
	C : 4 : La/Lu	28.20	3.43	10.96	15.09	5.04	0.66
	C : 5 : La/Lu	28.85	3.41	10.38	19.09	4.26	0.54
	Bl ₃ : 3 : La/Lu	31.07	3.91	10.73	14.34	6.99	0.75
CO ₂	A : 4 : La/Lu	32.51	4.14	10.91	12.61	8.37	0.87
	A : 5 : La/Lu	29.79	3.82	12.75	14.87	6.75	0.86
	A : 6 : La/Lu	28.62	3.61	12.27	13.61	8.95	0.90
	C : 2 : La/Lu	37.60	3.94	2.98	20.22	4.94	0.15
	C : 5 : La/Lu	35.40	3.94	7.00	18.62	5.02	0.38

表 1: 得られた沈殿物の元素分析

【 0 1 1 0 】

元素分析により、沈殿物中のランタニドの存在を、よって沈殿物の形成中の金属イオンの捕捉を確認している。更に、元素分析（La / Lu 比の列を参照のこと）により、ある条件では、特に CO_2 及びアルデヒド（C）の存在下で調製された固体では、ルテチウムに関して有利な選択性を示すことが分かる。

【0111】

単独取扱操作で（即ち、ライブラリー中でなく）表の最終行の条件（C：5：La/Lu、CO₂の存在下）を再現すると、La/Lu選択性を2.52まで増大させることができた。

【0112】

利用した手順は、以下のとおりである：

（C）12.6 mg（ 6×10^{-5} mol）をメタノール 3 mlに入れて、このトリスアルデヒドを溶解するためにブチルアミン 12 μ l（ 1.2×10^{-4} mol）を加える。スペルミジン 17.43 mg（ 1.2×10^{-4} mol）、Lu（CF₃CO₂）₃ 30.8 mg（ 3×10^{-5} mol）及びLa（CF₃CO₂）₃ 28.7 mg（ 3×10^{-5} mol）をこの溶

10

【0113】

【表2】

Ln 導入		対アニオン	Ln 化学量論量		ICP-MS 測定, 重量%		関与重量比% ¹		Ln1/ Ln2
					La	Lu	La	Lu	
La	Lu	CF ₃ CO ₂ ⁻	0.5	0.5	24.73	9.82	6.35	8.00	2.52

20

1) 関与重量比 = $w_M^0 / (w_S^0 + w_B^0 + w_{NHBU}^0 + w_{CO_2}^{max} + w_M^0)$ （ここで、 w_M^0 は導入金属の重量であり、 w_S^0 は導入スペルミジンの重量であり、 w_C^0 は導入アルデヒドの重量であり、 w_{NHBU}^0 は導入ブチルアミンの重量であり、そして $w_{CO_2}^{max}$ は捕捉できるCO₂の最大重量である）。

【0114】

ICP-MSという用語は、プラズマトーチ質量分析を意味する。

【0115】

選択性に及ぼすランタニド濃度の影響の分析

ランタン及びルテチウム 1 及び 0.5 当量の存在下で得られた固体をLC-MSにより分析した。La及びLu 1 当量を含むライブラリーは、60mM アルデヒド 1 ml、120mM アミン 1 ml、120nM La（CF₃COO）₃ 500 μ l及び120mM Lu（CF₃COO）₃ 500 μ lを混合することにより調製した。La及びLu 0.5 当量を含むライブラリーは、60mM アルデヒド 1 ml、120mM アミン 1 ml、120mM La（CF₃COO）₃ 250 μ l、120mM Lu（CF₃COO）₃ 250 μ l及びメタノール 500 μ lを混合することにより調製した。LC-MSにより実施されたランタニドのアッセイは、以下の表2に提示される。

30

【0116】

【表 3】

沈殿物	金属の当量数	量 (mg)	重量%		捕捉金属%		La/Lu 重量比
			La	Lu	La	Lu	
A : 5 : CO ₂	½	30	4.99	7.44	35.9	42.5	0.67
A : 5 : CO ₂	1	4	4.39	9.16	2.1	3.5	0.48
C : 2 : CO ₂	½	7	0.14	3.29	0.2	4.4	0.04
C : 2 : CO ₂	1	13.1	2.45	8.90	3.8	11.11	0.27
C : 4 : CO ₂	½	4.7	< 閾値	3.18	/	2.8	/
C : 4 : CO ₂	1	16.4	2.33	12.24	4.6	19.1	0.19
C : 5 : CO ₂	½	10	0.87	9.15	2.1	17.4	0.09
C : 5 : CO ₂	1	10.7	2.30	9.94	3.0	10.1	0.23
C : 6 : CO ₂	1	12.4	0.56	6.98	0.8	8.2	0.08

表 2: 選択性に及ぼすライブラリー中の金属の濃度の影響

【 0 1 1 7 】

これらの結果は、特にアルデヒド (C) から調製されたライブラリーの良好な選択性を示す。更に、ライブラリー中の金属の濃度が低下すると、沈殿物の形成中の選択性の増大が起こる。

【 0 1 1 8 】

実施例 4: ポリエチレンイミンによる様々な元素の捕捉

手順:

$\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 12 mg (w_{In}^0 , 4×10^{-5} mol) を無水エタノール 6 ml に溶解して、水中の 50% PEI (ポリエチレンイミン、 $M_w = 60,000$ g/mol) 0.5 ml ($w_{\text{PEI}}^0 = 250$ mg; $n_{\text{PEI}}^0 = 4.1 \times 10^{-6}$ mol; $N = 5.72 \times 10^{-3}$ mol; $n_{\text{CO}_2}^{\text{max}} = 2.86 \times 10^{-3}$; $n_{\text{In}}^{\text{max}} = 9.53 \times 10^{-4}$ mol) を加える (透明溶液)。CO₂ を気温及び大気圧でこの溶液にバブリングする。直ちに沈殿物の形成が観測される。固体が完全に溶解するまで、この懸濁液を CO₂ 圧下で 90 で加熱する。次に溶液を緩やかに周囲温度にする。単純な濾過、洗浄及び真空乾燥により固体が得られる。

【 0 1 1 9 】

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 9.1 mg (w_{Pr}^0 , 2.1×10^{-5} mol) 及び $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 10.3 mg (w_{Lu}^0 , 2.8×10^{-5} mol) を無水エタノール 6 ml に溶解して、水中の 50% PEI (ポリエチレンイミン、 $M_w = 60,000$ g/mol) 0.5 ml ($w_{\text{PEI}}^0 = 250$ mg; $n_{\text{PEI}}^0 = 4.1 \times 10^{-6}$ mol; $N = 5.72 \times 10^{-3}$ mol; $n_{\text{CO}_2}^{\text{max}} = 2.86 \times 10^{-3}$) を加える (透明溶液)。CO₂ を気温及び大気圧でこの溶液にバブリングする。直ちに沈殿物の形成が観測される。固体が完全に溶解するまで、この懸濁液を CO₂ 圧下で 90 で加熱する。次に溶液を緩やかに周囲温度にすると、新鮮固体の形成が起こる。単純な濾過、洗浄及び真空乾燥により固体が得られる。

【 0 1 2 0 】

結果:

【 0 1 2 1 】

【表 4】

T (°C)	導入元素		Ln1/Ln2	ICP-MS 測定, 重量%			関与重量比 ¹			理論最大重量% ²			捕捉 金属%
				In	Pr	Lu	In	Pr	Lu	In	Pr	Lu	
90	In			1.02			1.18			22.54			100
25	In			0.78			1.18			22.54			95
90	Pr	Lu	0.75		0.74	0.98		0.73	0.91		12.57	15.61	

10

1) 関与重量比 = $w_M^0 / (w_{PEI}^0 + w_M^0 + w_{CO_2}^{max})$ (ここで、 w_M^0 は導入金属の重量であり、そして w_{PEI}^0 は導入 PEI の重量である)。

2) 理論最大重量% = $w_M^{max} / (w_{PEI}^0 + w_M^{max} + w_{CO_2}^{max})$ (ここで、 w_{PEI}^0 に等しい PEI の重量に関して、 w_M^{max} は捕捉できる金属の最大重量であり、そして $w_{CO_2}^{max}$ は捕捉できる CO_2 の最大重量である)。

【0122】

PEI が In、Pr 及び Lu の捕捉を可能にした。分析した固体中の金属の含量は低い (1%未満)。しかしこれらは、捕捉のために使用された金属の重量に対する PEI の重量比と同じ桁であり、 CO_2 の吸収によるポリマーの重量増大と一致している。インジウムの場合に、緩やかな沈殿 (90 から温度低下) により得られる固体は、周囲温度での捕捉により得られる固体よりも金属の含量が高い。Pr と Lu の間の選択性は、Pr/Lu 比が 0.75 で Lu に有利である。

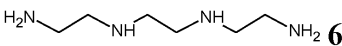
20

【0123】

実施例 5：低分子量のアミンによる様々な元素の捕捉

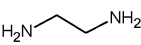
以下のアミン類を使用する：

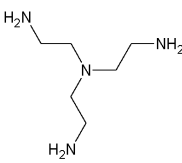
【化15】

TETA: トリエチレンテトラミン:  6

30

DETA: ジエチレントリアミン:  2

En: エチレンジアミン: 

Tren: トリス(2-アミノエチル)アミン: 

【0124】

手順：

40

金属 0.13 ~ 0.04 の間の量を、無水エタノール 5ml 中のアミン ($n_A = 6 \times 10^{-4} \text{ mol}$) の溶液に加える。 CO_2 を気温及び大気圧でこの溶液にバブリングする。固体が完全に溶解するまで、この懸濁液を CO_2 圧下で 90 で加熱する。次に沈殿を起こすために溶液を緩やかに周囲温度にする (1 ~ 2 /分)。濾過、無水エタノールでの洗浄及び真空乾燥により固体が得られる。

【0125】

結果：

固体の可逆性は、90 での懸濁液の加熱中に確認した。温度の緩やかな低下中に形成される固体は、ICP-MS により分析した (下記の表を参照のこと)。

【0126】

50

【表 5】

T (°C)	使用 アミン	導入元素 d	対イオン n	n _A /n _M M	ICP-MS 測定, 重量%		関与 重量比% ¹		理論最大 重量% ²		捕捉 金属%
					In	Nd	In	Nd	In	Nd	
90	TETA	In	NO ₃ ⁻	6	3.45		7.55		24.63		53
90	TETA	Nd	NO ₃ ⁻	24		2.36		3.30		29.10	
90	TETA	Nd	ˆOAc	12		6.10		4.88		29.10	
90	TETA	Nd	CF ₃ CO ₂ ⁻	6		14.25		9.31		29.10	
90	Tren	In	NO ₃ ⁻	6	2.38		8.27		21.29		20
90	DETA	In	NO ₃ ⁻	6	6.55		10.16		25.34		56
90	En	In	NO ₃ ⁻	24	5.01		4.39		26.88		58
25	TETA	In	NO ₃ ⁻	6	1.52		7.55		24.63		88
25	TETA	Nd	NO ₃ ⁻	24		2.02		3.30		29.10	
25	TETA	Nd	ˆOAc	12		3.06		4.88		29.10	
25	TETA	Nd	CF ₃ CO ₂ ⁻	6		6.64		9.31		29.10	
25	Tren	In	NO ₃ ⁻	6	12.35		8.27		21.29		51
25	DETA	In	NO ₃ ⁻	6	2.98		10.16		25.34		71
25	En	In	NO ₃ ⁻	24	3.49		4.39		26.88		100

1) 関与重量比 = $w_M^0 / (w_A^0 + w_{CO_2}^{max} + w_M^0)$ (ここで、 w_M^0 は導入金属の重量であり、 w_A^0 は導入アミンの重量であり、そして $w_{CO_2}^{max}$ は関与アミン重量 w_A^0 で捕捉できる CO_2 の最大重量である)。

2) 理論最大重量% = $w_M^{max} / (w_A^0 + w_M^{max} + w_{CO_2}^{max})$ (ここで、 w_M^{max} は捕捉できる金属の最大重量であり、そして $w_{CO_2}^{max}$ は関与アミン重量 w_A^0 で捕捉できる CO_2 の最大重量である)。

【0127】

2～4個の窒素部位を有するアミン類のカルバマート類により、In及びNd(金属の含量は金属により2～15%の間を変化する)、対イオン並びに使用されるアミンを捕捉できるようになった。

【0128】

Ndの場合には、金属の含量は、当初導入される金属アミン比が増大すると増大するが、これは、使用される化学量論量が未だ飽和していないことを意味する。含量の値は、関与重量比に類似している；場合によっては、これらの比よりも大きくなることもある。ここから、このような場合には、平衡の移動の現象が存在しており、アミンの一部が遊離形態で溶液中に残存していることが推論できる。この状態(速度論/熱力学)の捕捉の可逆性に及ぼす金属の対イオンの役割もまた観測される。

【0129】

Inの場合には、捕捉は、直鎖アミン類(En、DETA、TETA)の場合90でより有効であり、Trenの場合ATでより有効である。

【0130】

実施例6：A₂CO₂系によるInの捕捉の調査

トリスイミン(A₁₃)206.1mg(6×10^{-4} mol)をメタノール 10mlに溶解

して、DETA 129.6 μl ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 及び $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 54.76 mg ($1.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$) をこの溶液に加えた。沈殿物が出現するまで CO_2 をこの溶液にバブリングした。固体が完全に溶解するまで、この懸濁液を CO_2 雰囲気下で加熱還流した。この溶液を周囲温度まで緩やかに冷却した。形成された固体を濾別し、メタノールで洗浄して真空乾燥した。

【0131】

【表6】

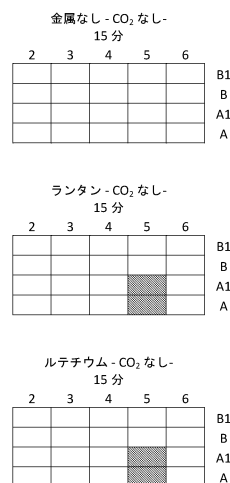
T (°C)	Ln	ICP-MS 測定, 重量%	関与重量比	理論最大重量%
90	In	2.42%	7.58%	19.75%

10

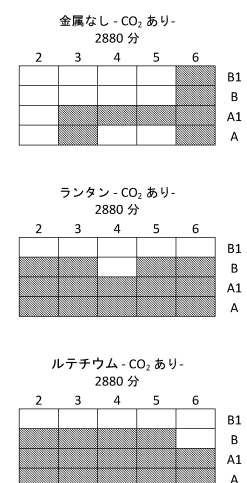
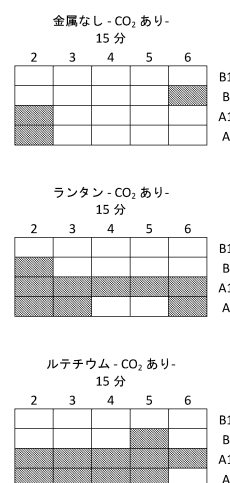
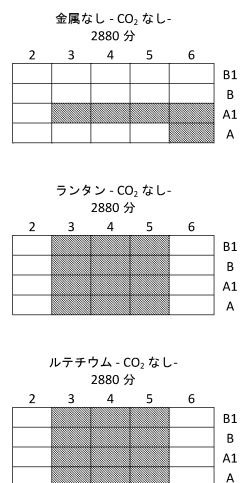
【0132】

ICP-MS 測定は、この系により、アルコール溶液からの In の可逆的捕捉が可能になることを示している。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 2 2 B 26/20	(2006.01)	C 2 2 B 26/20
C 2 2 B 59/00	(2006.01)	C 2 2 B 59/00
C 2 2 B 60/02	(2006.01)	C 2 2 B 60/02
C 2 2 B 21/00	(2006.01)	C 2 2 B 21/00
C 2 2 B 26/22	(2006.01)	C 2 2 B 26/22
C 2 2 B 30/06	(2006.01)	C 2 2 B 30/06
C 2 2 B 35/00	(2006.01)	C 2 2 B 35/00
C 2 2 B 58/00	(2006.01)	C 2 2 B 58/00
C 2 2 B 60/04	(2006.01)	C 2 2 B 60/04

(73)特許権者 595040744

サントル・ナショナル・ドゥ・ラ・ルシェルシュ・シャンティフィク
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
フランス国、75016 パリ、リュ・ミシェル・アンジュ 3

(73)特許権者 515322183

エコール・サントラル・ドゥ・マルセイユ
ECOLE CENTRALE DE MARSEILLE
フランス国、エフ - 13013 マルセイユ、リュ・フレデリック・ジョリオ・キュリー 38

(73)特許権者 596096180

ユニベルシテ・クロード・ベルナール・リヨン・プルミエ
フランス、69100 ヴィユールバンヌ、ブルヴァール ドゥ オンズ ノヴァンブル 191
8, 43

(74)代理人 110001508

特許業務法人 津国

(72)発明者 レクレール, ジュリアン

フランス国、エフ - 13013 マルセイユ、アヴニュ・デ・ボワリュ 1、ル・モン・リアン
114

(72)発明者 カナル, ガブリエル

フランス国、エフ - 13004 マルセイユ、リュ・ガヴォダン 10

(72)発明者 フォティデュ, フレデリク

フランス国、エフ - 13008 マルセイユ、リュ・ファルジュ 12

(72)発明者 ボアソン, ギヨーム

フランス国、エフ - 13013 マルセイユ、アヴニュ・ドゥ・レスケドリル・ノルマンディ・ニ
ーメン 40、ステュディオ・サン - ジェローム・エ404

審査官 三木 隆

(56)参考文献 特開昭60-033217(JP, A)

特開平05-271149(JP, A)

米国特許出願公開第2014/0134084(US, A1)

J Am Chem Soc, 2010年, Vol.132, Page.3582-3593

J Organomet Chem, 2005年11月15日, Vol.690 No.23, Page.5182-5197

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 31/02

C22B 3/44

C22B 26/10

C 2 2 B 2 6 / 2 0

C 2 2 B 5 9 / 0 0

C 2 2 B 6 0 / 0 2

C 4 0 B 6 0 / 1 0

G 0 1 N 3 1 / 0 0

C 2 2 B 2 1 / 0 0

C 2 2 B 2 6 / 2 2

C 2 2 B 3 0 / 0 6

C 2 2 B 3 5 / 0 0

C 2 2 B 5 8 / 0 0

C 2 2 B 6 0 / 0 4

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 / M E D L I N E / B I O S I S (S T N)