

溶液系におけるレアメタル—有機配位子間相互作用の研究

Study on the Interaction between Rare Metals and Organic Ligands in Solution

成田 弘一,¹⁾ 田中 幹也,¹⁾ 矢板 毅,²⁾ 岡本 芳浩,²⁾ 塩飽 秀啓,²⁾
鈴木 伸一,²⁾ 池田 篤史²⁾

Hirokazu NARITA, Mikiya TANAKA, Tsuyoshi YAITA, Yoshihiro OKAMOTO, Hideaki SHIWAKU,
Shinichi SUZUKI, Atsushi IKEDA

¹⁾産総研 ²⁾原子力機構

溶媒抽出におけるロジウムの分離挙動解明のため、抽出錯体と単結晶錯体の構造を XAFS 法により測定し、溶液・固体における抽出剤—ロジウムの配位構造の比較を行った。

キーワード：XAFS、抽出錯体、ロジウム、アミド含有 3 級アミン、塩酸

1. 目的 我々は、塩酸溶液からのロジウム抽出に対し、*N,N*-二置換アミド基を 2 個含有する 3 級アミン化合物が極めて効果的であることを見出している[1]。よって、アミド含有 3 級アミン—ロジウム間の詳細な相互作用の解明がさらなる抽出率向上に求められる。本研究では、*N*-*rr*ヘキシルピス (*N*-メチル-*N*-フェニルエチルアミド)アミン (HBMPEAA)によるロジウム抽出錯体の構造を XAFS 法により調べ、単結晶錯体との比較により溶液(抽出)系における配位特性を解明することを目的とした。

2. 方法 HBMPEAA—Rh 単結晶錯体は HBMPEAA と塩化ロジウム水和物を溶解したクロロホルム—メタノール溶媒から析出させた。抽出錯体試料は、0.1 M の Rh(III)を含む 2 M 塩酸溶液から 0.5 M HBMPEAA を含む有機溶液(2-エチルヘキサノール)へ Rh(III)を抽出させたものを用いた。XAFS スペクトル測定は、SPring-8 BL-11XU において透過法により行った。解析は WinXAS, Ver.3.1[2]にて行い、後方散乱因子及び位相シフト計算は FEFF8[3]を用いた。

3. 研究成果 図 1 に X 線回折により得られた HBMPEAA—Rh 単結晶構造を示す。HBMPEAA と Rh は 1:1 であり、HBMPEAA のアミン N 原子及び 2 個のカルボニル O 原子により三座配位している。図 2 に、この単結晶錯体及び HBMPEAA による Rh 抽出錯体に関する Rh K-edge k^3 -weighted EXAFS のフーリエ変換図を示す。フィッティングを行ったところ、単結晶錯体については Rh-O/N: 2.05 Å、Rh-Cl: 2.32 Å となり、X 線回折で得られた各結合距離の平均値(Rh-2O&N: 2.06 Å、Rh-3Cl: 2.31 Å)とほぼ一致した。一方、抽出錯体のスペクトルは、単結晶錯体のものとは大きく異なり、解析の結果、 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ の構造であることが示唆された。

4. 結論・考察 溶液(抽出)系と固体系における HBMPEAA—Rh 錯体の内圏構造は大きく異なっており、HBMPEAA は抽出系では非配位、固体系では配位していることが分かった。固体系において、HBMPEAA 単独では、2 個のカルボニル基 C=O は双極子相互作用を最小化するために反対方向を向いているが、Rh 錯体では Rh への配位のため同じ方向を向いている。抽出系では配座の再配向に要するエネルギーに加え、塩酸溶液中での Rh クロロアニオン錯体が極めて安定で置換され難いことにより、HBMPEAA 分子が Rh に直接配位することが困難であったと推測できる。これより Rh 抽出反応はイオン対型であることが示唆されたが、Rh 高抽出率の構造化学的要因については、現在検討を進めている。

5. 引用(参照)文献等

[1] H. Narita et al., *Chem. Commun.*, 5921 (2008). [2] T. Ressler: *J. Synchrotron. Rad.*, 5, 118 (1998). [3] A.L. Ankudinov et al.: *Phys. Rev. B*, 58, 7565 (1998).

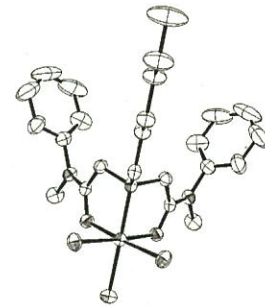


図 1. $[\text{Rh}(\text{HBMPEAA})\text{Cl}_3]$ の構造

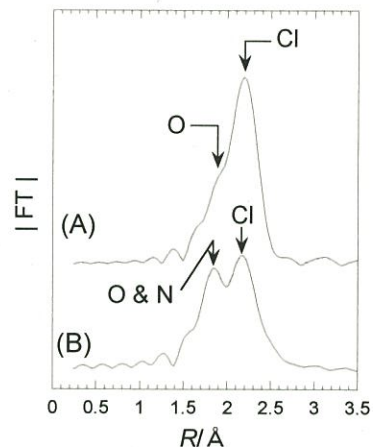


図 2. Rh K-edge EXAFS のフーリエ変換図 (位相シフト未補正) (A)抽出錯体 (B)単結晶錯体