

課題番号 : 2014B-E08  
 利用課題名(日本語) : アミン—スルフィド抽出系における白金族ブロモ錯体の構造解析  
 Program Title (English) : Structural analyses of PGM—Br complexes extracted with the amine—sulfide extractants  
 利用者名(日本語) : 成田 弘一<sup>1)</sup>, 前田 素生<sup>2)</sup>  
 Username (English) : Hirokazu Narita<sup>1)</sup>, Motoki Maeda<sup>2)</sup>  
 所属名(日本語) : 1) 産業技術総合研究所, 2) 早稲田大学  
 Affiliation (English) : 1) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2) Waseda University  
 キーワード: ロジウム、HBr、XAFS、抽出錯体、協同効果

### 1. 概要(Summary)

ロジウムアニオン錯体は抽出不活性な化学種として知られているが、我々は最近の研究で、トリオクチルアミン(TOA)とジヘキシルスルフィド(DHS)又は *N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジオクチルチオジグリコールアミド(TDGA)の混合溶媒を用いると、協同効果現象により高い Rh 抽出率が得られることを見出した[1]。この協同効果現象の解明のために、Rh 抽出錯体の内圏構造解析を進めているが、これまでは HCl 系における XAFS 測定を行ったため、ロジウム内圏における S ドナーと Cl イオンとの交換に関する直接的な情報は得られなかった(XAFS による Rh-Cl と Rh-S の分離は困難なため)。そこで本研究では HBr 系における抽出錯体の XAFS 測定を行うことで、S ドナーの配位に関する知見を得ることを目的とした。

### 2. 実験(目的,方法)(Experimental)

XAFS 測定は BL11XU において透過法により行った。測定試料は、(A) Rh—2 M HBr 溶液、(B) Rh—TOA 抽出錯体、(C) Rh—DHS—TOA 抽出錯体及び(D) Rh—TDGA—TOA 抽出錯体を、密封栓のついたポリエチレン製セルに封入したものをを用いた。抽出錯体は以下の様に作成した: 抽出剤を 1-オクタノールに希釈して 0.5 M TOA、0.5 M DHS—0.5 M TOA、0.3 M TDGA—0.7 M TOA をそれぞれ調製した。2 M HBr 溶液と予備平衡化したそれら有機溶液に等体積の 0.1 M Rh 含有 2 M HBr 溶液を加え、2 時間攪拌し、Rh を抽出させた。測定した試料溶液中の Rh 濃度は(A) 0.1 M、(B) 0.05 M、(C) 0.06 M 及び(D) 0.07 M であった。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Rh K-edge XANES スペクトルにおいては、これまで得られている HCl 系での結果と同様に、(A) Rh—2 M HBr

溶液と(B) Rh—TOA 抽出錯体のスペクトルは類似しており、水溶液中での Rh アニオン種がプロトン化した TOA とのイオン対反応により有機相に抽出されていることが示唆された。一方、(C) Rh—DHS—TOA 抽出錯体及び(D) Rh—TDGA—TOA 抽出錯体のスペクトル形状は(A)及び(B)とは大きく異なっており、それぞれの系において DHS、TDGA 分子が Rh へ配位している可能性が高い。また、(C)と(D)の差異からは、TDGA のアミド酸素原子の配位への関与も考えられる。また HBr 系においては、TOA 単独でも予想以上に高い Rh 抽出率を示したために、混合系における Rh 抽出の協同効果が小さく、Rh K-edge *k*<sup>3</sup>-weighted EXAFS スペクトルのフーリエ変換図においては HCl 系において見られた様な顕著なピーク形状の変化が見られなかった。しかしながら、混合抽出系である(C)及び(D)に関しては、Rh-Br に加え Rh-S の相関を加えた方がよりリーズナブルな構造パラメーターが得られた。よって、HBr 系における混合抽出系における抽出錯体は、プロトン化した TOA による Rh アニオンとのイオン対錯体と、Rh に直接配位した DHS 又は TDGA とプロトン化した TOA の両方を含む錯体が混合しているものと推測できる。

### 4. その他・特記事項(Others)

参考文献:[1] H. Narita et al., *Solvent Extr. Ion Exch.*, in press.

共同実験者: 元川竜平, 塩飽秀啓, 矢板毅(日本原子力研究開発機構)

本研究は、科学研究費補助金(26289283)の助成を受けた。