溶媒抽出系におけるオクタヘドラル型白金族錯体の構造化学的研究

Structural Study on the Octahedral Complexes of Platinum Group Metals in Solvent Extraction System

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)] 元川　竜平 [2)]

Hirokazu NARITA, Mikiya TANAKA, Tsuyoshi YAITA, Yoshihiro OKAMOTO, Hideaki SHIWAKU,
Shinichi SUZUKI, Ryuhei MOTOKAWA

[1)]産総研　　[2)]原子力機構

溶媒抽出系におけるオクタヘドラル型白金族金属錯体の構造を調べるために、塩酸溶液からトリ-*n*-オクチルアミン／チオジグリコールアミド混合溶液に抽出したルテニウムに関し XAFS 測定を行った。

キーワード：ルテニウム、XAFS、抽出錯体、塩酸、３級アミン、チオジグリコールアミド

１．目的　近年、溶媒抽出の分野において、オクタヘドラル型白金族錯体の外圏における相互作用に関する研究が広く行われている。これは、イオン対型抽出系において、側鎖に官能基を持たないトリ-*n*-オクチルアミン（TOA）よりも、三脚型(tripodal)構造を持つトリス(2-アミノエチル)アミン（tren）の骨格をベースにした抽出剤が、ヘキサクロロ白金アニオン錯体に対する選択性が高いことから注目され始めた[1]。一方我々は、TOA と硫黄含有アミド化合物の混合溶媒がオクタヘドラル型白金族錯体に対し、高い抽出率を示すことを見出している[2]。そこで本研究では、TOA と *N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジ-*n*-オクチル-チオジグリコールアミド(MOTDGA)混合抽出剤を用い、オクタヘドラル型白金族錯体であるルテニウム(III)の抽出錯体に関し、XAFS スペクトル測定を行った。

２．方法　ルテニウム水溶液は塩化ルテニウムを 2 M 塩酸溶液に溶解したものを用いた。抽出錯体試料は、0.1 M の Ru(III)を含む 2 M 塩酸溶液から 0.5 M TOA－0.5 M MOTDGA を含む有機溶液(2-エチルヘキサノール)へ Ru(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[3]にて行い、後方散乱因子及び位相シフト計算は FEFF8[4]を用いた。

３．研究成果　2 M 塩酸溶液中のルテニウム及び TOA/MOTDGA によるルテニウム抽出錯体に関する Ru K-edge EXAFS のフーリエ変換図を図１に示す。2 Å 付近に生じているルテニウムの内圏に関するピークについて、カーブフィッティング解析を行ったところ、2 M 塩酸溶液中では $[Ru(H_2O)_2Cl_4]$錯体が優勢であった。また、抽出錯体におけるルテニウムの内圏は、FT-IR 等の結果も考慮すると、水溶液と同様の$[Ru(H_2O)_2Cl_4]$錯体を形成しており、イオン対型抽出であることが示唆された。

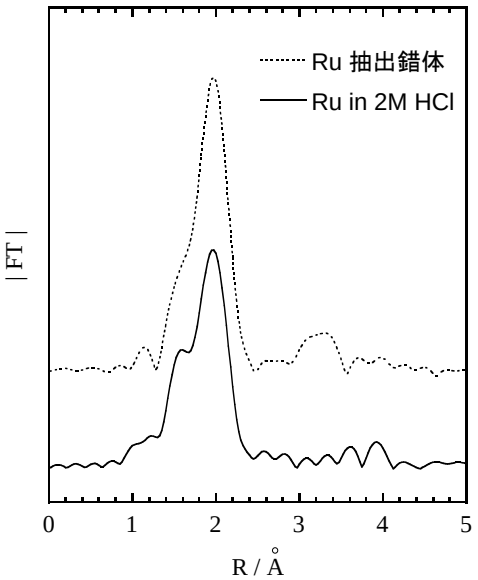

図１　ルテニウム塩酸溶液及びルテニウム抽出錯体に関する Ru K-edge EXAFS のフーリエ変換図
（位相シフト未補正）

４．結論・考察　MOTDGA/TOA それぞれ単独では Ru(III)の抽出率は低く、混合することで抽出率が向上するが、今回、抽出に伴う内圏における顕著な変化はみられなかった。ゆえに、外圏における相互作用が、この混合抽出系におけるメカニズム鍵となることが分かった。

５．引用(参照)文献等

[1] K. J. Bell et al.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1745 (2008). [2] 成田ら：第 29 回溶媒抽出討論会(2010). [3] T. Ressler: *J. Synchrotron. Rad.*, **5**, 118 (1998). [4] A.L. Ankudinov et al.: *Phys. Rev. B*, **58**, 7565 (1998).