オクタヘドラル型白金族錯体の外圏における相互作用の解明

Elucidation of the outer-sphere interaction of the octahedral platinum group metal complexes

成田 弘一, $^{1)}$ 田中 幹也, $^{1)}$ 元川 竜平, $^{2)}$ 塩飽 秀啓, $^{2)}$ 小林 徹, $^{2)}$ 矢板 毅 $^{2)}$

Hirokazu NARITA, Mikiya TANAKA, Ryuhei MOTOKAWA, Hideaki SHIWAKU, Toru KOBAYASHI,

Tsuyoshi YAITA

1)産総研 2)原子力機構

アミド含有 3 級アミン化合物と Rh アニオン錯体との相互作用解明のために、HBr 系における Rh 錯体の XAFS 測定を行った。

<u>キーワード</u>:ロジウム、XAFS、抽出錯体、HBr、3級アミン、アミド

- 1. 目的 我々は、分離試薬 Nmhexyl-bis(N-methyl-Nm-octyl-ethylamide)amine (HBMOEAA)が、塩酸溶液中の Rh(III)に対し極めて高い抽出性能を示すことを見出した[1]。これまでに XAFS 法を中心とした構造解析の結果、抽出前の塩酸溶液中及び HBMOEAA へ抽出後の有機溶媒中のロジウム内圏構造はほぼ同じであり、 $[RhCl_5(H_2O)]^2$ -錯体を形成していることが分かっている[2]。また、白金(IV)を HBMOEAA で抽出した際にも同様に二相間で内圏構造に変化はなく、トリ-mオクチルアミン(TOA)を用いた白金(IV)抽出と同じイオン対型抽出反応であると示唆された。TOA による Rh(III)抽出率は低いことから、HBMOEAA は Rh(III)に対して内圏以外の、つまり外圏における相互作用により特異な抽出性能が発現していると推測できる。これまではロジウムクロロ錯体に関する研究を進めてきたが、溶液系における CI K-edge XAFS 測定は困難であり、白金族の内圏における構造解析にとどまっていた。しかし、類似の挙動を示すロジウムブロモ錯体を扱えば、溶液系錯体においても白金族対イオンの XAFS 測定(Br K-edge)が行え、酸の抽出挙動や金属アニオン錯体の外圏における相互作用に関する知見が得られる可能性がある。本研究では、ファーストステップとして、水相、IBR 抽出錯体及び IRR 抽出錯体における IRR I
- 2. 方法 HBr 溶液、Rh(III)含有 HBr 溶液、HBr を HBMOEAA に抽出させた有機溶液及び Rh(III)の HBr 溶液から Rh(III)を HBMOEAA に抽出させた有機溶液(希釈剤:1-オクタノール)を試料とした。 試料溶液は密封栓のついたポリエチレン製(又は石英)セルに封入した。封入後の試料をホルダーに固定したものを測定試料とした。XAFS 測定は BL-11XU においてすべて透過法により行った。
- 3. 研究成果 図1にBr K-edge XANESスペ クトル ((A) 50 mM HBr 水溶液、(B) 0.1 M Rh の 0.1 M HBr 水溶液、(C) 0.5 M HBMOEAA—2 M HBr 抽出系における有機溶液及び(D) 0.5 M HBMOEAA-0.1 M Rh-2 M HBr 抽出系におけ る有機溶液)を示す。4種類間でスペクトル形状 に差異がみられることから、Br イオンの周辺環 境がすべて異なることが分かる。また、吸収端付 近の構造は 有機/水溶液の違いよりも Rh の有 無により大きく変化しており、Rh-HBr 水溶液(B) 及び Rh 抽出後有機溶液(D)において Rh-Br の相 互作用があることを示唆している。今後は Rh K-edge EXAFS スペクトルの解析をロジウムの 二相間分配挙動解析とともに進め、さらに詳細な Br K-edge XAFS スペクトル解析を行うことで、 外圏における相互作用について検討する予定で ある。

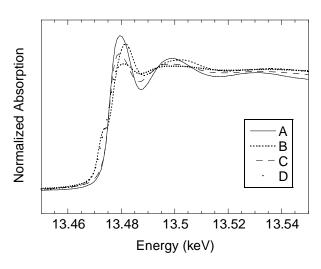


図 1 Br K-edge XANES スペクトル

4. 引用(参照)文献等

- [1] Narita, H.; Morisaku, K.; Tanaka, M. Chem. Commun. 2008, 5921-5923.
- [2] 成田、田中、矢板、岡本、塩飽、鈴木、池田 平成 21 年度 JAEA 利用課題実施報告、2009B-E02.