

課題番号 : 2019A-E08  
 利用課題名 (日本語) : 特異なロジウムイオン認識機構解明のための内圏構造評価  
 Program Title (English) : Structural analysis of rhodium complexes for elucidation of unique anion recognition properties of 3,3'-diaminobenzidine  
 利用者名 (日本語) : 鈴木智也<sup>1)</sup>, 成田弘一<sup>1)</sup>, 小林徹<sup>2)</sup>, 塩飽秀啓<sup>2)</sup>, 大坪右京<sup>3)</sup>  
 Username (English) : T. Suzuki<sup>1)</sup>, H. Narita<sup>1)</sup>, T. Kobayashi<sup>2)</sup>, H. Shiwaku<sup>2)</sup>, U. Otsubo<sup>3)</sup>  
 所属名 (日本語) : 1) 国立研究開発法人産業技術総合研究所, 2) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構, 3) 関西大学  
 Affiliation (English) : 1) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2) Japan Atomic Energy Agency, 3) Kansai University

キーワード: ロジウム錯体、イオン認識、配位構造

### 1. 概要 (Summary)

白金族イオンを水溶液から選択的に分離するには、対象となる白金族イオンと分離剤となる配位子が安定な錯体を形成する必要がある。Pt(IV)は、アンモニウム等の有機カチオンとイオン対錯体を形成し易く、一方、Pd(II)はスルフィドと配位型錯体を形成する。これらの特性を利用し、白金族精製プロセスでは、ジ-*n*-ヘキシルスルフィドにより Pd(II)を分離した後に、プロトン化したトリブチルリン酸により、Pt(VI)を抽出する。一方、Rh(III)に関しては Pd(II)や Pt(IV)に比べ、有機配位子との反応性が低く、これまでに実用的な分離剤は開発されていない。したがって、分離精製プロセスでは、Pt(IV)及び Pd(II)等の白金族イオンを回収した残液から、Rh(III)が回収されている。

一方、我々は 3,3'-ジアミノベンジジン (DAB, 図 1) が高濃度塩酸溶液において、Pd(II)や Pt(IV)よりも Rh(III)を選択的に固相に抽出することを見出した (図 2 参照) [1]。この特異な DAB の Rh(III)イオン認識機構の解明は、実用的な Rh 分離剤の開発に繋がる。そこで本研究では、DAB とその類似化合物である 3,3'-ジメチルベンジジン (DMB, 図 1) が伴い生成する白金族錯体の構造を XAFS により明らかにし、DAB の Rh(III)イオン認識機構の検討を行なった。

### 2. 実験 (Experimental)

0.1 M の Pd(II)、Pt(IV)または Rh(III)を含む 7.0 M 塩酸溶液は、それぞれの塩化物塩を所定濃度の塩酸に溶解することで調製した。各白金族錯体は、上記の溶液に、図 1 に示す化合物を加えることで合成した。合成した白金族錯体をろ過し、乾燥の後、金属濃度が 10



図 1 フェニルアミン誘導体の構造, DAB(左), DMB(右)

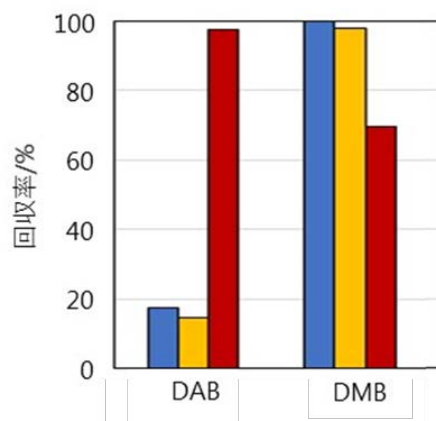


図 2 フェニルアミン誘導体の 7 M HCl 溶液中の Pd(II) (■), Pt(IV) (■), Rh(III) (■) に関する回収率

wt% になるように窒化ホウ素で希釈し、ペレット化したものを XAFS 試料とした。BL-22XU にて透過法により、Pd K-edge (24.35 keV), Rh K-edge (23.22 keV) および Pt LIII-edge (11.56 keV) XAFS の測定を行った。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 3 に、ロジウム錯体の Rh K-edge  $k^3$ -weighted EXAFS スペクトルとそのフーリエ変換図を示す。DAB 及び DMB の Rh 錯体の結果は、7 M HCl 溶液の結果と類似している。7 M HCl 溶液中の Rh の主要化学種は、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  であることから [2]、DAB や DMB 相に抽出された Rh(III) は、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  として存在している。DAB や DMB は、塩

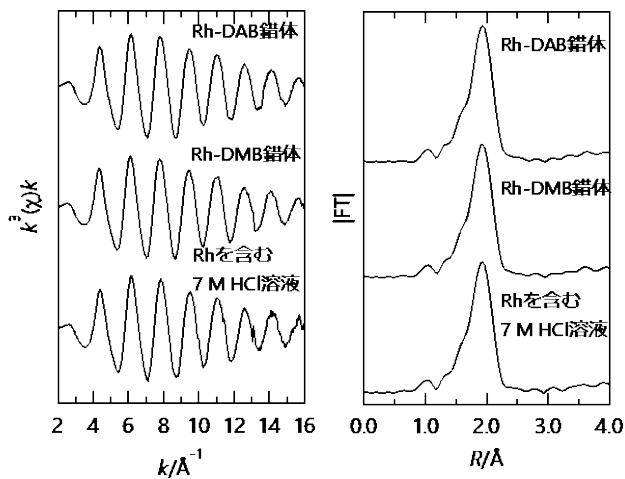


図3 ロジウム錯体の Rh K-edge  $k^3$ -weighted EXAFS スペクトル (左) とそのフーリエ変換図 (右)

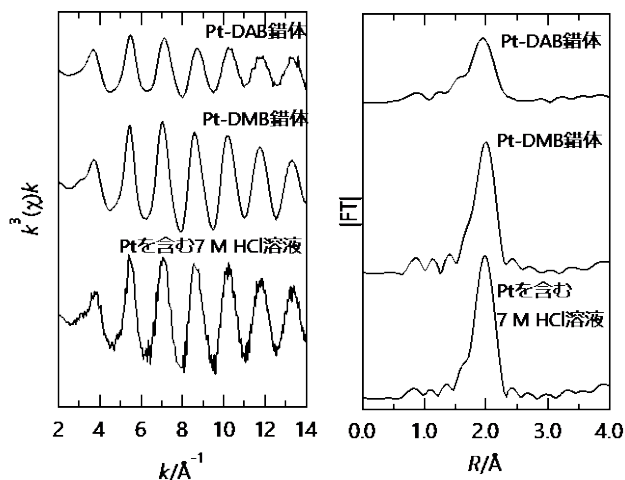


図4 白金錯体の Pt L<sub>III</sub>-edge  $k^3$ -weighted EXAFS スペクトル (左) とそのフーリエ変換図 (右)

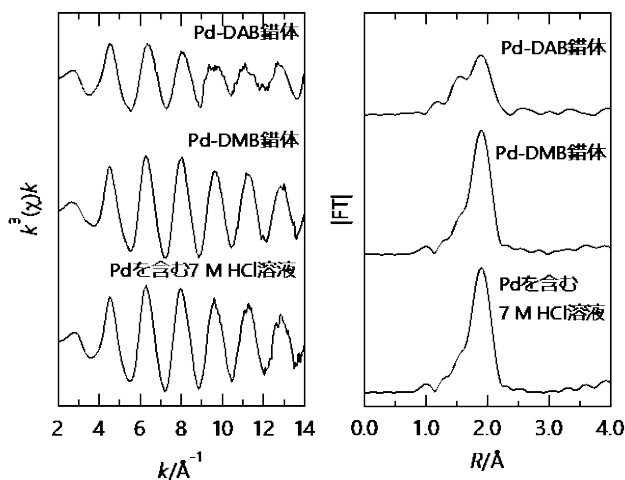


図5 パラジウム錯体の Pd K<sub>I</sub>-edge  $k^3$ -weighted EXAFS スペクトル (左) とそのフーリエ変換図 (右)

酸と反応しアミノ基がプロトネーションすることで塩化物塩を形成する。それ故、DAB や DMB は、それらの塩酸塩の  $\text{Cl}^-$  と  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  とのアニオン交換反応により Rh(III) を固相に抽出していることが示唆される。

図 4 に、DAB または DMB を含む白金錯体の Pt L<sub>III</sub>-edge  $k^3$ -weighted EXAFS スペクトルとそのフーリエ変換図を、Pt を含む HCl 溶液の結果と共に示す。7 M HCl 溶液中において、Pt は  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  として存在する[2]。Pt-DMB 錯体の結果は、Pt を含む 7 M HCl 溶液の結果と類似していることから、Rh(III)系で見られるように、DMB 塩酸塩の  $\text{Cl}^-$  と  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  のアニオン交換反応により、Pt を固相に抽出していると考えられる。Pt-DAB 錯体では、フーリエ変換図の 2.0 Å 付近のピーク強度の減衰が確認された。これは、塩酸溶液中の  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  が DAB を含む固相に取り込まれる際に、内圏の  $\text{Cl}^-$  が解離していることを示唆している。

図 5 にパラジウム錯体の Pd K-edge  $k^3$ -weighted EXAFS スペクトルとそのフーリエ変換図を示す。Pt(IV)系と同様に、Pd-DMB 錯体と Pd を含む塩酸溶液の結果は、類似している。7 M 塩酸溶液中の Pd の主要化学種は、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  であり[2]、DMB 塩酸塩の  $\text{Cl}^-$  と  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  のアニオン交換反応により、Pd を固相に抽出していると考えられる。DAB に関しては、Pt-DAB 錯体と同様に、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  の  $\text{Cl}^-$  の解離に伴う内圏構造の変化を示唆するスペクトルが観測された。DAB の骨格であるフェニレンジアミンは、Pd(II)や Pt(IV)とアミノ基が配位した錯体を形成することが知られており[3, 4]、DAB 系でも類似の配位型錯体を形成したと考えられる。

図 2 に示す DAB と DMB に関する白金族イオンの回収率と図 3-5 の XAFS の結果を比較すると、アニオン交換抽出が示唆された系では高い回収率になる傾向がみられた。DAB では、アニオン交換抽出が示唆された Rh(III)が高い回収率を示し、配位型錯体が示唆された Pt(IV)及び Pd(II)に関しては低い回収率となった。一方、Rh(III), Pt(IV), Pd(II)でアニオン交換抽出が示唆された DMB では、3つの白金族イオンの回収率は比較的高くなっている。このことから、DAB の Rh(III)への高い選択性は、DAB 塩酸塩の  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  や  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  と  $\text{Cl}^-$  とのアニオン交換抽出の起こり難さが関係している可能性がある。

#### 4. その他・特記事項 (Others)

##### 参考文献

- [1] 鈴木ら, 資源・素材学会 2019 年度春季大会、  
3K0201-08-08
- [2] A.N. Nikoloski, K.-L. Ang, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, Vol. 35 (2014) p.p. 369-389.
- [3] Y. Konno, N. Matsushita, *IUCrData*, Vol. 2 (2017) x170144.
- [4] Y. Konno, N. Matsushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 79 (2006) p.p. 1046-1053.