

課題番号 : 2017B-E01  
利用課題名 (日本語) : パラジウム(II)–ピリジン系錯体の溶解性制御のための配位構造の決定  
Program Title (English) : Structural analysis of Palladium complexes with pyridine derivatives for determining dominant factors of their solubilities.  
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>  
Username (English) : T. Suzuki<sup>1)</sup>, H. Narita<sup>1)</sup>, T. Kobayashi<sup>2)</sup>, H. Shiwaku<sup>2)</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  
Affiliation (English) : 1) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),  
2) Japan Atomic Energy Agency

キーワード: パラジウム錯体、溶解度、配位構造

### 1. 概要 (Summary)

白金族金属は希少且つ高価であり、産業に不可欠な元素であるため、使用済み製品からリサイクルされている。リサイクルする際の白金族金属の精製法としては、溶媒抽出法が主に用いられている。現行の白金族金属の分離精製プロセスでは、選択性の高さから溶媒抽出法が主に用いられているが、沈殿法に選択性が付与できれば、よりコンパクトな白金族金属の分離精製プロセスの構築が可能になる。

白金族イオンを水溶液から選択的に沈殿するには、沈殿剤(配位子)添加後に形成する金属錯体の溶解性の制御が重要になる。溶解度は、もっとも基本的な物質のパラメータの一つである。固体の有機化合物の水への溶解度は、結晶性(溶質間の相互作用の強さ)及び疎水性が重要であると言われている<sup>1)</sup>。一方、金属錯体の溶解性を決定する因子についてはほとんどわかっていないが、我々は3-クロロピリジン(3-ClPy)が塩酸溶液中のPdを特異的に沈殿させることを見出している。

そこで、本課題では、Pdに選択的な沈殿剤開発の一環として、塩酸溶液から生成した沈殿物の分子構造をXAFSを用いて明らかし、Pd(II)錯体の低い溶解性との関係性について検討を行った。

### 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

0.1 MのPd(II)を含む1.0 M塩酸溶液は、PdCl<sub>2</sub>を所定濃度の塩酸溶液で溶解することで調製した。Pd-3-ClPy錯体は、上記のPd(II)塩酸溶液に3-ClPyをPd濃度に対し、2等量加えることで合成した。Pd-ピリジン錯体(Pd-Py錯体)についても3-ClPyと同様の方法で合成を行った。合成したPd錯体は、ろ過、エタノールでの洗浄、

乾燥の後に、Pd濃度が10 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。XAFS測定はBL-11XUにて透過法により行った。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図1に0.10 MのPd(II)を含む1.0 M塩酸溶液及びPd沈殿物のPd K-edge XANESスペクトルをPdCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>の結果と共に示す。XANESスペクトルから、Pd沈殿物の吸収端の形状が、Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>やPdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含む溶液試料と異なり、Pd-Py錯体と類似していることがわかる。

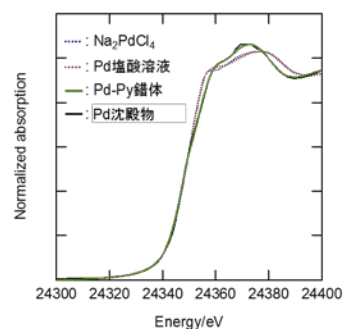


図1 Pd K-edge XANES スペクトル

図2に、k<sup>3</sup>-weighted EXAFSスペクトル及びそれらのフーリエ変換図を示す。Pd沈殿物のフーリエ変換図からは、ピリジン環の窒素がPdに配位していることを示唆するピークが1.5 Å周辺に観測された。一方、溶液試料、及びNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>で見られるPdに配位したClに対応するピークもPd沈殿物系では観測されていない。配位子が類似した構造を有するピリジン(Py)のPd錯体も同様のフーリエ変換スペクトルが得られていることから、Pd沈殿物はPd-Py錯体と類似の内圏構造を持っているPd-3-ClPy錯体であることがわかった。これまでの

研究から、金属錯体の溶解性に関し、配位子の疎水性<sup>2)</sup>や金属錯体の分子間相互作用の強さ<sup>3)</sup>が影響する傾向が見られているため、Pd-3ClPy 錯体の塩酸溶液への低い溶解性は、3ClPy の疎水性や Pd-3ClPy 錯体中の分子間相互作用の形成によるものと予想される。

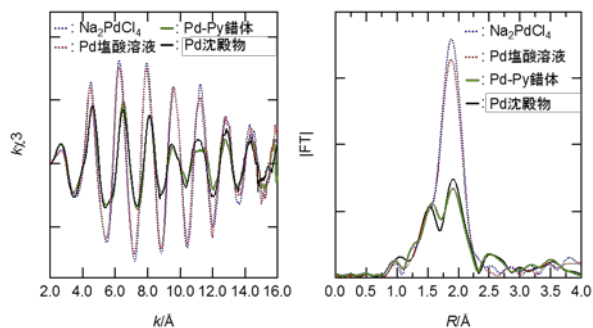


図 2 Pd K-edge  $k^3$ -weighted EXAFS スペクトル(左)及びそのフーリエ変換図(右)、(位相シフト末補正)

#### 4. その他・特記事項 (Others)

##### 参考文献

- 1) N. Jain, S.H. Yalkowsky, J. Pharm. Sci., 2000, 90, 234-252.
- 2) T. Suzuki, K. Takao, T. Kawasaki, M. Harada, M. Nogami, Y. Ikeda, J. Nucl. Sci. Technol., 2014, 51, 514-520.
- 3) T. Suzuki, K. Takao, T. Kawasaki, M. Harada, M. Nogami, Y. Ikeda, Polyhedron, 2015, 96, 102-106.