

課題番号 :2018A-E10

利用課題名 (日本語) :クロロピリジン系錯体のパラジウム(II)―白金(IV)の沈殿性制御のための配位構造の決定

Program Title (English) :Structural analysis of Palladium complexes with chloropyridine derivatives for determining dominant factors of their solubilities.

利用者名(日本語) :鈴木智也¹⁾, 成田弘一¹⁾, 小林徹²⁾, 塩飽秀啓²⁾

Username (English) :T. Suzuki¹⁾, H. Narita¹⁾, T. Kobayashi²⁾, H. Shiwaku²⁾

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、使用済み製品からのリサイクルは必須である。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1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¹⁾。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、我々はクロロピリジン化合物(図1参照)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。

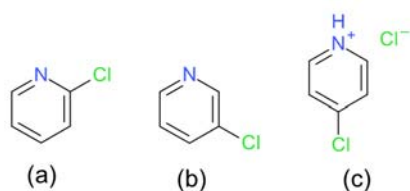


図1 本研究で用いたクロロピリジン化合物の構造、(a) 2-クロロピリジン [2-ClPy]、(b) 3-クロロピリジン [3-ClPy]、(c) 4-クロロピリジニウム塩酸塩 [4-ClHPy]

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、PdCl₂を所定濃度の塩酸溶液で溶解することで調製した。Pd・クロロピリジン錯体は、上記の Pd(II)塩酸溶液にクロロピリジンを 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)についてもクロロピリジン系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-22XU にて透過法により行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図2に0.10 M の Pd(II)を含む 1.0 M 塩酸溶液及び Pd 錯体の Pd K-edge XANES スペクトルを示す。XANES スペクトルから、Pd・クロロピリジン錯体の吸収端の形状が、PdCl₄²⁻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3に、k³-weighted EXAFS スペクトル及びそれらのフーリエ変換図を示す。Pd・クロロピリジン錯体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、溶液試料で見られる Pd に配位した Cl に対応するピークも Pd・クロロピリジン錯体系では観測されている。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・クロロピリジン錯体は図4に示すような Pd・Py 錯体と類似の内圏構造を持っていることがわかった。

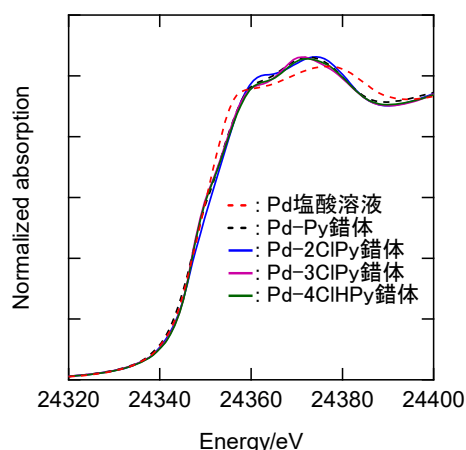


図2 Pd K-edge XANES スペクトル

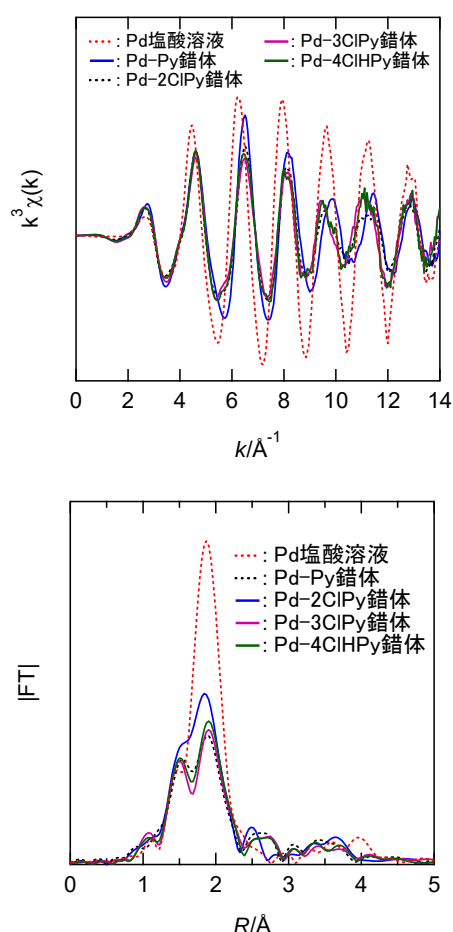


図3 Pd K-edge k^3 -weighted EXAFS スペクトル(上)及びそのフーリエ変換図(下)、(位相シフト末補正)

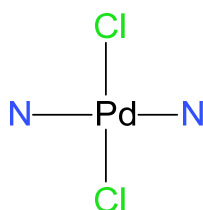


図4 Pd 錯体の内圏構造

一方、Pd-2ClPy 錯体に関しては、フーリエ変換後のスペクトルに若干の違いが見られる。Ifeffitによりピークフィッティングを行ったところ、Pd に結合している N や Cl に対応するピークの違いについてはそれぞれの結合距離がわずかに異なることが原因とわかった。これは 2ClPy の塩基性 (pKa) が特に低く、Pd への配位性がその他の配位子に比べ、弱いことにより、Pd-N 間の結合距離が短くなったためと考えられる。一方、2.5 Å 付近の違いについては、2-ClPy の Pd への電子供与が弱く、Pd-Cl 間の結合に及ぼす影響が小さく結合距離がその他のクロロピリジンに比べ、短くなったと考えられる。

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²⁾や金属錯体の分子間相互作用の強さ³⁾が影響する傾向が見られているため、Pd-クロロピリジン錯体の塩酸溶液への低い溶解性は、クロロピリジンの疎水性や Pd 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。

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.