課題番号	:2018B-E11
利用課題名(日本語)	:オルトハロゲノピリジンを配位子とする白金族金属錯体の溶解性制御のための配位
	構造の決定
Program Title (English)	: Structural determination of platinum group metals complexes with O-halgenopyridine
	compounds for controlling their solubilities.
利用者名(日本語)	: <u>鈴木智也</u> <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 (AIST),
	2) Japan Atomic Energy Agency
	3) Kansai University

## キーワード: 白金族錯体、溶解度、配位構造、ハロゲノピリジン

<u>1. 概要(Summary)</u>

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。一方、簡便な分離法 として沈殿法があるが、金属選択性が低い。しかし、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。

自金族イオンを水溶液から選択的に沈殿分離するには、 配位子添加後に形成する金属錯体の溶解性の制御が重 要である。溶解度は、もっとも基本的な物質のパラメータ の1つであるが、溶解度を決める因子が複数存在し未だ に不明な点が多い。特に金属錯体の溶解性に関しては、 研究例が少なく不明瞭な点が多い。固体有機化合物の 溶解性と同様に①錯体の結晶性及び②疎水性は重要な 因子であるが、さらに③金属イオンと沈殿剤との錯形成反 応が関与するため、複雑な機構なると考えられる。

我々は、Pd に高い選択性を有する沈殿剤として、2-ク ロロピリジンを見出している[1]。この沈殿選択性を解明し、 実用的な白金族金属分離用沈殿剤の開発に繋げるには、 クロロ基のPd選択性に及ぼす効果を解明することが不可 欠である。2018A 期では、クロロ基のオルト、メタ、パラ位 の違いによる Pd 錯体の内圏構造の変化について検討し た。これらのクロロピリジン誘導体は、塩酸溶液中の Pd と 反応し、PdCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub> を形成することが明らかになった。ピリジ ン環上のクロロ基の置換位置によって、窒素や塩素との 結合距離に、違いが見られたことから、クロロ基の電子吸引 性が配位サイトの窒素に影響を及ぼしていることが示唆され た。

2018B 期では、図 1 に示すオルトハロゲノピリジン(2-Xpy: (a) オルトフルオロピリジン (2-FPy)、(b) オルトクロロ ピリジン (2-ClPy)、(c) オルトブロモピリジン (2-BrPy)、(d) オルトヨードピリジン(2-IPy))により沈殿した Pd(II)、 Pt(IV) および Rh(III)錯体の内圏構造について検討を行なった。



図 1. 本研究で用いたハロゲノピリジン

## <u>2. 実験(目的,方法)(Experimental)</u>

0.1 Mの Pd(II)、Pt(IV)および Rh(III)を含む 1.0 M塩 酸溶液は、各白金族金属を含む塩化物塩を用い所定濃度 の塩酸溶液で溶解することで調製した。Pd-ハロゲノピリジン 錯体は、上記の Pd(II)塩酸溶液にクロロピリジンを加えるこ とで合成した。同様の操作で、Pt(IV)および Rh(III)錯体に ついても合成を行なった。合成した白金族錯体は、ろ過、エ タノールでの洗浄、乾燥の後に、金属濃度が 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。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



図 1. Pd-2-XPy 錯体の Pd K-edge k<sup>3</sup>-weighted EXAFS スペクトル(上段)とそのフーリエ変換図(下段)

keV) XAFS の測定を行った。

## <u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

図1に、Pd-2-XPy 錯体の Pd K-edge k<sup>3</sup>-weighted EXAFS スペクトルとそのフーリエ変換図を示す。 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>及び Pd 塩酸溶液のスペクトルは、EXAFS 及びフーリエ変換図ともに、良く一致していることか ら1M塩酸溶液中の Pd(II)は、[PdCl<sub>4</sub>]<sup>2</sup>として存在す ることがわかる。2018A期の測定において、Pd-2-ClPy 錯体は、2つの 2-ClPy 分子が窒素によって、Pd(II)に 配位する PdCl<sub>2</sub>(2-ClPy)<sub>2</sub>であることが示唆された。2-FPy、2-BrPy、2-IPy においても EXAFS 及びフーリ



図 2. Pt-2-XPy 錯体の Pt LIII-edge  $k^3$ -weighted EXAFS スペクトル (上段) とそのフーリエ変換図 (下段)

エ変換図で同様のスペクトル形状であるから、沈殿後に PdCl<sub>2</sub>(2-XPy)<sub>2</sub>を形成しているといえる。ハロゲノ基は 電子吸引基であり、オルト位に置換されると、窒素の塩 基性が変化する[2]。図1のフーリエ変換図におけるPd-2-XPy間の違いは、窒素の塩基性の変化が、Pd-Clまた はPd-Nの結合距離に影響したかもしれない。

Pt 錯体では、Pd 錯体と異なり、2-ClPy の Pt(IV)錯体 を得ることはできなかった。図 2 にその他の Pt-2-XPy 錯体の Pt LIII-edge *k*<sup>3</sup>-weighted EXAFS スペクトルと そのフーリエ変換図を示す。Pt(IV)溶液および Pt-2-BrPy 錯体、Pt-2-IPy 錯体は EXAFS スペクトル、フー リエ変換図ともに類似したスペクトルが観測された。塩



図 3. Rh-2XPy 錯体の Rh K-edge k<sup>3</sup>-weighted EXAFS スペクトル(上段) とそのフーリエ変換図(下段)

酸溶液中の Py(IV)は、[PtCl6]<sup>2</sup>として存在するため、 2 つの錯体の内圏構造も同様の正八面体構造の [PtCl6]<sup>2</sup>あると考えられえる。これらの沈殿物の単結 晶 X 線構造解析の結果では、2-BrPy や 2-IPy の窒素 に水素が付加した[PtCl6](HL)2型の錯体であったこと から沈殿形成直後も同様の[PtCl6](HL)2型の錯体であ ると示唆される。一方、2-FPy 系では、2-BrPy 系や 2-IPy 系とは異なる結果が得られた。2-FPy 系では、 2-BrPy や 2-IPy が Pt(IV)塩酸溶液に添加直後に形成 されるのに対し、形成までに数日を要した。現在、解 析を進めているところであるが、2-FPy が酸触媒下で 加水分解するとの報告があることから[3]、フッ化物イ オンが関与した塩で沈殿している可能性が挙げられる。

図 3 に Rh-2-XPy 錯体の Rh K-edge k<sup>3</sup>-weighted EXAFS スペクトルとそのフーリエ変換図を示す。Rh 錯 体においても、Pt 錯体で見られた挙動と類似の傾向が見 られた。すなわち、Rh(III)塩酸溶液のスペクトルとRh-2-BrPy 錯体及び Rh(III)-2-IPy 錯体のスペクトルが似て おり、Rh-2-FPy 錯体の結果がそれらとは異なる。Rh-2-ClPy 錯体に関しては、沈殿物が得られなかった。1M 塩 酸溶液中におけるRh(III)の主要化学種は、 [RhCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2</sup>であるため、2-BrPyや2-IPy系では、こ れらの配位子が水素付加し[RhCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)][HL]<sub>2</sub>を形成し たと予想される。一方、2-FPy 錯体については、Pt 系で 見られたように、Clの数の変化が確認された。Rh(III)-Cl の結合長が 2.3 Å 程度であるのに対し、Rh(III)-F の 結合長が 2.0 Å 程度であることを考えると図 3 のフーリ エ変換図の 2-FPy 系に見られるピークのショルダーは、 2-FPyの分解生成物のフッ化物イオンが関与したものと 考えられる。

## <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

参考文献

- T. Suzuki, T. Ogata, H. Narita, Chem. Lett., Vol. 47 (2018)
  p.p. 389-391.
- [2] J. Bjerrum et al., Stability constants, Chemical Society, London, 1958.
- [3] H. L. Bradlow et al., J. Org. Chem., Vol. 14, p.p. 509-515.