

課題番号 : 2019B-E07  
 利用課題名(日本語) : パラジウム錯体の沈殿挙動に及ぼすピリジン配位子中のアミド基の効果の解明  
 Program Title (English) : Effects of amide groups in pyridine derivatives on palladium precipitation from a hydrochloric acid solution  
 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: パラジウム錯体、ピリジン誘導体、沈殿

### 1. 概要(Summary)

沈殿法は、簡便な方法ではあるが、白金族金属(Pd, Pt, Rh, Ru, Ir)間の選択性に課題があり、貴金属精製プロセスにおける白金族金属の相互分離では、溶媒抽出法が広く用いられている。しかし、我々は、沈殿法をベースにしたコンパクトな白金族分離精製プロセスを構築するために、Pdに高い選択性をもった沈殿剤の開発に取り組んでいる。

これまでの研究からピリジンに水素結合やハロゲン結合等の分子間相互作用を引き起こす官能基を導入することで、Pdの沈殿性が高まることがわかってきている<sup>[1]</sup>。図1に示す3種類のピリジン誘導体は、アミド基の有無によってPdの沈殿性が変化する。通常、ピリジン化合物は、Pdに対し2分子が配位し、[PdCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]型錯体(L:ピリジン誘導体)を形成するため、[沈殿剤]/[Pd] = 2以上の濃度比で、Pdの沈殿率が最大になる。2-アミドピリジン(2-AmiPy)や2,3-ジアミドピリジン(2,3-dAmiPy)は、[沈殿剤]/[Pd] = 1以上でPd沈殿率が最大になることから、[PdCl<sub>2</sub>L]やポリマー型の錯体を形成し沈殿している可能性がある。そこで、本研究では、沈殿後の2-AmiPyや2,3-dAmiPyのPd錯体の構造を明らかにするためにXAFS測定を実施した。

### 2. 実験(Experimental)

0.1 MのPd(II)を含む1 M塩酸溶液は、塩化パラジウムを塩酸に溶解することで調製した。この溶液に、図1に示すピリジン誘導体を加えることで沈殿物を生成させた。得られた沈殿物をろ過し、乾燥の後、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測定用の試料とした。BL-22XUにて透過法により、Pd K-edge (24.35 keV) XAFSの測定を実施した。XAFSス

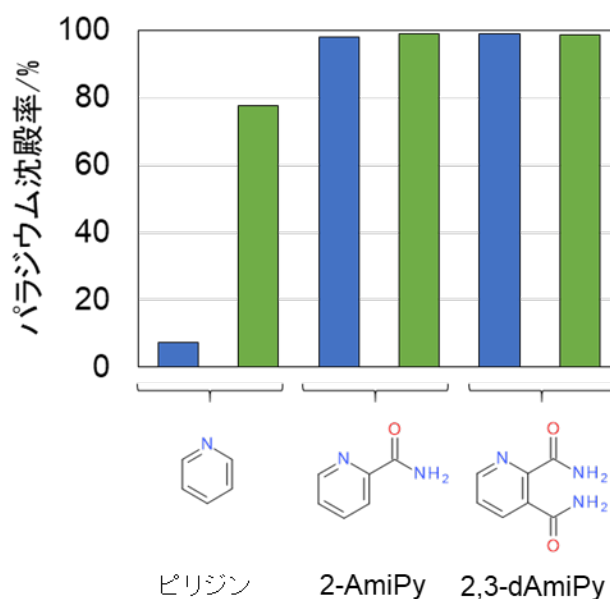


図1 ピリジン誘導体の構造とパラジウム沈殿率, [Pd] = 0.1 M, [HCl] = 1.0 M, ■: [L]/[Pd] = 1.0, ■: [L]/[Pd] = 2.0

ペクトルの解析には ARTHEMIS (ソフトウェア, version 0.8.012)を用いた<sup>[2]</sup>。EXAFSの理論スペクトルは、DFT計算により決定した分子構造を用いて、FEFF6により計算した。DFT計算は、Gaussian09Wにより、汎関数としてB3LYPを用いて実施した<sup>[3]</sup>。基底関数は、Pdに関しては、有効内核ポテンシャルを含むLanL2TZを、その他の原子については6-311g+(d,p)を適用した<sup>[4]</sup>。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

図2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。2-AmiPyと2,3-

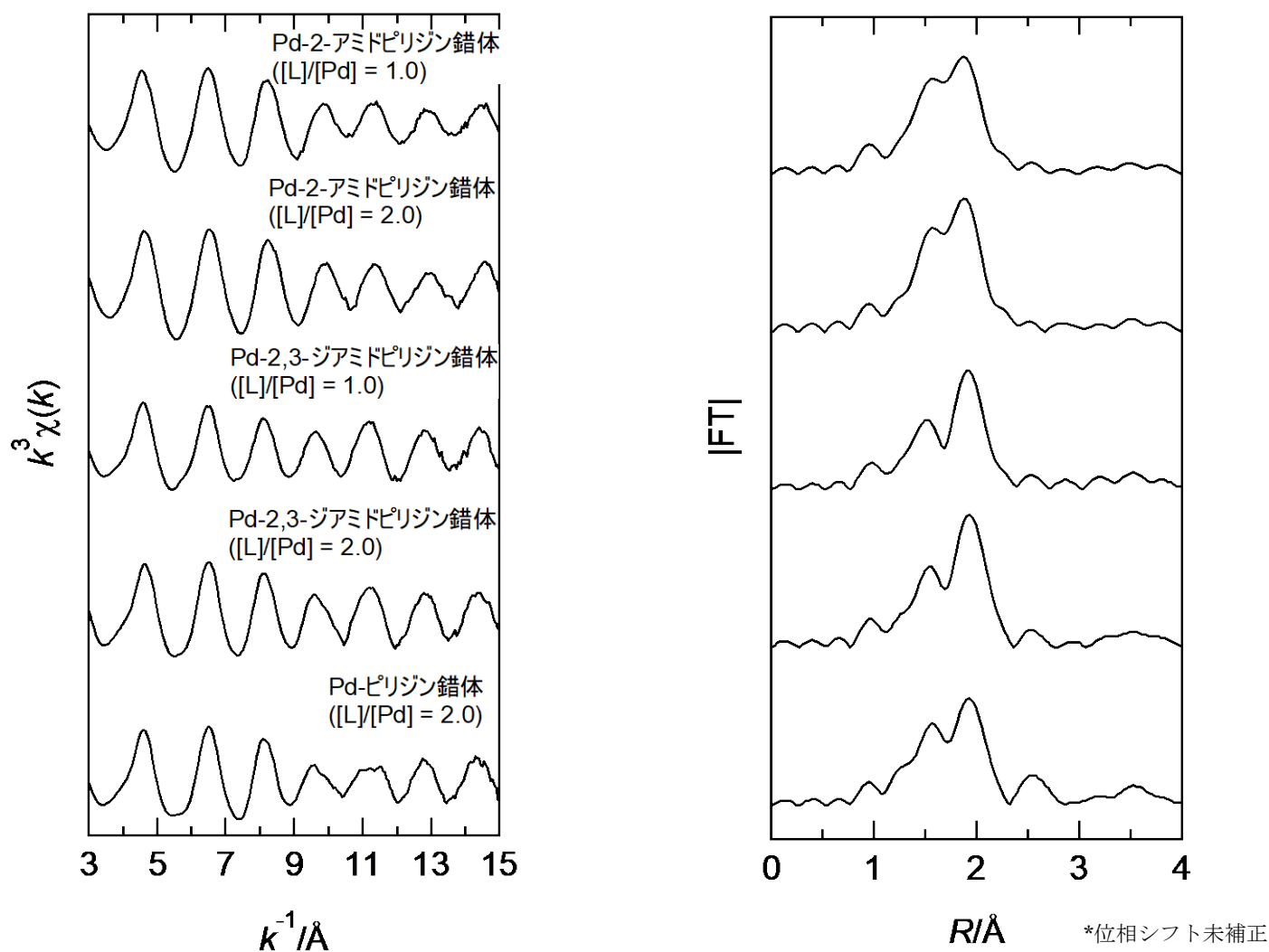


図2 パラジウム錯体の Pd K-edge  $k^3$ -weighted EXAFS スペクトル(左)とそのフーリエ変換図(右)

dAmiPy の Pd 錯体に関するスペクトルでは、合成条件の違いによる変化は見られなかった。すでに構造のわかっている Pd-ピリジン錯体を見ると、Pd-N(1.5 Å 付近)と Pd-Cl(2 Å 付近)の結合に、それぞれ対応しているピークが確認される。これらについては、2-AmiPyと2,3-dAmiPyの Pd 錯体でも同様のピークが見られるため、1.5 Å のピークは Pd-N の結合に、2 Å 付近のピークは、Pd-Cl の結合に帰属される。ただし、1.5 Å 付近のピークに関しては、アミド基の酸素や窒素が Pd に配位性を有するため、これらの影響も考えられる。一方、3 Å より遠い距離に強いピークが見られないことから、2-AmiPy や 2,3-dAmiPy の Pd 錯体が多量体である可能性は低い。

Pd-2-AmiPy 錯体の分子構造を詳細に検討するために、Pd と 2-AmiPy の錯体の安定構造を DFT 計算により求めた。Pd とピリジン誘導体の錯体は通常、 $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ 型であるが、Pd の沈殿反応の量論的検討からは、 $[\text{PdCl}_2\text{L}]$

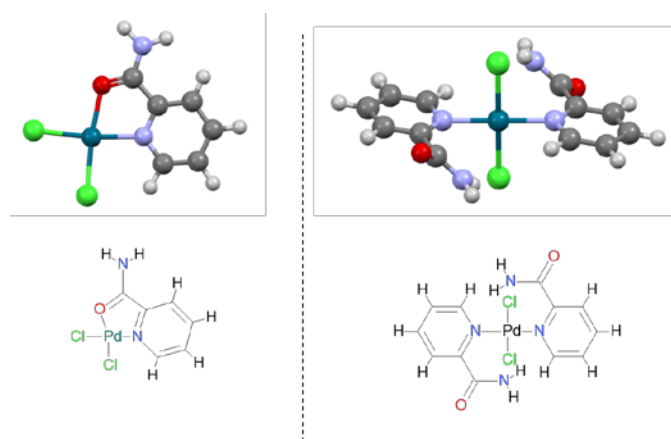


図3. DFT 計算により求めた、 $[\text{PdCl}_2(2\text{-AmPy})]$ (左側)及び $[\text{PdCl}_2(2\text{-AmPy})_2]$ (右側)の分子構造

型の形成が示唆されたため、Pd と 2-AmiPy の反応比率が、1:1 と 1:2 の錯体を考慮した。DFT 計算により得られた $[\text{PdCl}_2(2\text{-AmPy})]$ 及び $[\text{PdCl}_2(2\text{-AmPy})_2]$ の構造(図3参照)を用い、計算した EXAFS スペクトルの理論値と実測値の比

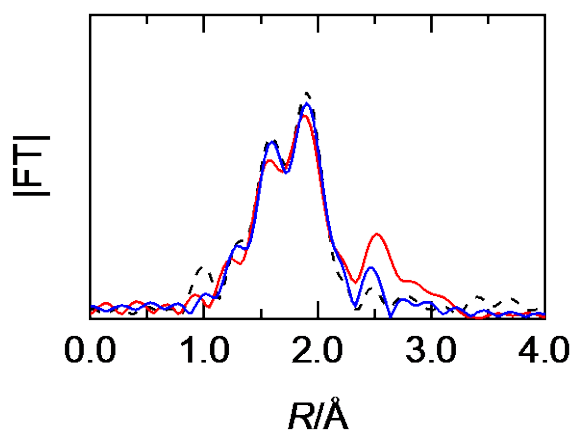


図 4. Pd-2-AmiPy 錯体 ( $[L]/[Pd] = 2.0$ ) の EXAFS スペクトルのフーリエ変換図と DFT 計算により求めた、Pd と 2-AmiPy の 1:1 及び 1:2 錯体の理論スペクトル、---: 実測値、—:  $[PdCl_2(2-AmPy)]$ 、—:  $[PdCl_2(2-AmPy)_2]$

較を図 4 に示す。 $[PdCl_2(2-AmPy)]$  及び  $[PdCl_2(2-AmPy)_2]$  の理論スペクトルの 1.5 Å 付近と 2 Å 付近のピーク形状はともに、実測のスペクトルとよく一致している。さらに、 $PdCl_2(2-AmPy)_2$  の理論スペクトルには、ピリジン錯体と同様に 2.5 Å 付近にピークが見られる。これは、ピリジンの窒素の隣の炭素とアミド基の窒素に由来するピークである。 $[PdCl_2(2-AmPy)]$  も、同様の距離にピークを持つが、2-AmiPy の配位数が少ないため、小さなピークとなり、実測のスペクトルとの差がより小さい。以上の比較から、2-AmiPy の添加により沈殿生成する Pd 錯体は、 $[PdCl_2(2-AmPy)]$  の可能性が高い。図 2 からわかるように、Pd-2,3-dAmiPy 錯体の EXAFS スペクトルも、Pd-2-AmiPy 錯体と同様に、2.5 Å 付近に大きなピークが見られないため、 $[PdCl_2(2,3-dAmiPy)]$  として沈殿していると考えられる。

FT-IR の結果からも、C=O の伸縮振動のシフトが見られるため、2-AmiPy や 2,3-dAmiPy のアミド基が Pd に相互作用し沈殿する本結果が支持される。

#### 4. その他・特記事項 (Others)

##### 参考文献

- [1] T. Suzuki, T. Ogata, H. Narita, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 389.
- [2] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **2005**, 12, 537.

- [3] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [4] A New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-date Resource for the Molecular Sciences Community. Benjamin P. Pritchard, Doaa Altarawy, Brett Didier, Tara D. Gibson, Theresa L. Windus. *J. Chem. Inf. Model.* 2019, 59(11), 4814-4820, doi:10.1021/acs.jcim.9b00725.