課題番号	:2020A-E08
利用課題名(日本語)	:パラジウム及び白金錯体の沈殿挙動に及ぼすハロゲン結合の効果の解明
Program Title (English)	:Effects of organic halogen atoms in pyridine derivatives on precipitation of palladium
	and platinum complexes
利用者名(日本語)	: <u>鈴木智也</u> ¹⁾ ,成田弘一 ¹⁾ ,小林徹 ²⁾ ,塩飽秀啓 ²⁾ ,岡部凱靖 ³⁾
Username (English)	: T. Suzuki ¹⁾ , H. Narita ¹⁾ , T. Kobayashi ²⁾ , H. Shiwaku ²⁾ , Y. Okabe ³⁾
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) 千葉工業大学
Affiliation (English)	:1) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
	2) Japan Atomic Energy Agency, 3) Chiba Institute of Technology

キーワード: パラジウム錯体、ヨウ素、ピリジン誘導体、沈殿、XAFS

<u>1. 概要(Summary)</u>

自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、使用済み製品から分離精製を経て、再 資源化されている。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、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。このような背景か ら、ピリジンをベースにしたパラジウムに選択性を有する 沈殿剤の開発を進めている。

これまでの研究から、ビリジンのオルト位にハロゲノ基を 導入することで、大幅な Pd 沈殿率の上昇が起こり、さらに ハロゲノ基の種類によって、Pt の沈殿性が変化することを 明らかにしている(図 1)。この時に形成される沈殿物の分 子構造は単結晶 X 線構造解析により決定されている。し かし、Pd(II)- o-ヨードビリジン錯体に関しては、2017B 期に 測定した結果から PdCl₂L₂(L: o-ハロゲノビリジン)として沈 殿することはわかっているものの、沈殿物の単結晶化が 難しく、詳細な分子構造は不明である。

そこで、本研究では、*o*-ヨードピリジン(2-IPy)のヨウ素 に着目し、沈殿物として形成される Pd(II)錯体の構造を XAFS 法と計算化学的手法を組み合わせることで検討し た。

2. 実験(Experimental)

0.1 M の Pd(II)を含む 1 M 塩酸水溶液は、塩化パラジ ウムを塩酸に溶解することで調製した。この水溶液に、2-IPyを加えることで沈殿物を生成させた。得られた Pd(II)沈



図 1. 塩酸水溶液中の Pd(II)または Pt(IV)に関 するピリジン誘導体の沈殿性、■: Pd(II)、■: Pt(IV)、[M] = 0.1 M, [HCl] = 1.0 M

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。比較用のサンプルとして0.1 M NaI 水溶液や0.1 M 2-Ipy を含む 2 M 塩酸水溶液を調製し、それぞれ光路長 1 cm の分光セルに加え測定を行った。

BL-22XU にて透過法により、I K-edge (33.17 keV) XAFS の測定を行った。XAFS スペクトルの解析には ARTHEMIS (ソフトウェア, version 0.8.012)を用いた^[2]。EXAFS スペクト ルの結果とDFT(密度汎関数法)計算より得た Pd(II)錯体の 構造情報を比較することで、沈殿物中の Pd(II)錯体の分子 構造の検討を行った。

DFT 計算は、Gaussian09W により、汎関数として wB97XD を用いて実施した^[3]。基底関数は、Pd に関しては、LanL2TZ を、I に関しては def-TZVPP を、その他の原子については



図 2 0.1 M の Nal 水溶液 (--)、0.1 M の 2-IPy を含む 1 M 塩酸水溶液 (--) 及び 2-IPy を含む Pd(II)錯体 (--) に関する XANES スペクトル (左図) 及び EXAFS スペクトル (中央図) と EXAFS スペクトルのフーリエ変換 図 (右図)



図 3 DFT 計算により、決定したガス中における 2-IPy(左図) 及び 2-IPy が配位した Pd(II)錯体(右図)の 分子構造

cc-pVTZ を適用した^[4]。Pd と I の基底関数に関しては有 効内殻ポテンシャルを考慮した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

図 2 に、NaI 水溶液、2-IPy 塩酸水溶液、Pd(II)錯体の XANES スペクトル及び EXAFS スペクトルとそのフーリエ 変換図を示す。XANES スペクトルからは NaI と 2-IPy に 含まれるヨウ素の酸化数は、それぞれ-I 及び VII であり、 NaI から 2-IPy のスペクトルで 3 eV 程度の低エネルギー 側に E₀ のシフトが見られた。塩酸水溶液中及び Pd(II)錯 体中の 2-IPy のピーク位置に関しては、ほぼ同じ E₀ の値 であり、Pd(II)錯体の形成に伴う 2-IPy の分解等の大幅な 構造変化は起こっていないと考えられる。NaI 水溶液、2-IPy 塩酸水溶液、Pd(II)錯体のフーリエ変換図からは、NaI 水溶液のスペクトルでは、3 Å 付近に 1 本のピークが観測 された。NaI は水への溶解後、Fとして存在する。Fの周辺 には水分子が存在しており、その分子間距離が 3.2 Å 程 度であることから^[5]、上記のピークは溶媒和による水分子に 帰属される。2-IPyを含む塩酸水溶液や Pd(II)錯体に関する フーリエ変換図では、2-IPy のヨウ素原子に対し、ピリジン環 が共有結合をしていることから、それらに由来するピークが 多く見られる。具体的なスペクトルの解釈は、図 3 に示す 2-IPy とその Pd(II)錯体の DFT 計算より決定した分子構造と図 4 に示すそれらの理論スペクトルと比較し行った。

図4から、塩酸水溶液中の2-IPyに関しては、1.5 Å付近 のピークはヨウ素に結合した炭素、2.5 Å付近のピークはそ の隣の炭素や窒素と帰属することができる。同様のピークは Pd(II)錯体にも見られる。一方、I…Pd(3.0 Å付近)及び I…Cl(3.5 Å付近)に関するピークは、理論スペクトルのピー ク位置は一致するものの、2-IPyのPdCl₂L₂錯体を形成した 場合に予想される強度(図3の青線)より小さくなった。これ は、2-IPyが配位したPd(II)錯体が沈殿する際にフリーの2-IPyを伴っている可能性がある。



図 4 2-IPy (--) 及び 2-IPy を含む Pd(II)錯体 (--) に関する EXAFS スペクトル (左図) 及びフーリエ変換図 の理論スペクトル (右図)

XAFS 測定の結果より、沈殿した Pd(II)錯体が図 3(右 図)の分子構造であることが示唆された。Natural Bond Orbital (NBO)計算からは、Pd とヨウ素の分子間には、20 kJ/mol 程度の引力が働いていることを見積もることができ る。これらの結果より、2-IPy により沈殿した Pd 錯体におい て分子内のハロゲン結合 (I…Pd 間の相互作用)の存在が 示唆される。

4. その他・特記事項(Others)

参考文献

- 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.
- [5] A. Karmaker, A. Chandra, J. Phys. Chem. B, 2015, 119, 8561.