

配位異性を示す三座ピンサー型抽出剤による硝酸水溶液からの Pd(II)抽出挙動

Extraction Behavior of Pd(II) from Aqueous Nitric Acid Solutions with Tridentate Pincer-type Extractants

Showing Coordination Isomerism

*折野 匡¹, Cao Yueming¹, 鷹尾 康一郎¹

¹ 東工大ゼロカーボン研

3種類の配位異性を示し得る三座ピンサー型抽出剤による硝酸水溶液系からの Pd(II)抽出挙動の把握および抽出メカニズムの解明を試みた。その結果、硝酸水溶液中にも関わらずアミド窒素からの脱プロトンに伴う特異な機構で Pd(II)が抽出されることが明らかとなった。

キーワード： Pd(II), 錯体化学, ピンサー型抽出剤, 溶媒抽出

1. 緒言 高レベル放射性廃棄物(HLW)からの白金族分離は、核燃料サイクルにおける重要課題のひとつである。当研究室では、*N,N'*-ジアルキル-2,6-ピリジンジアミド(DRPDA, 図 1)が Pd(II)に対する迅速かつ高い抽出能を示すことを明らかにしている。この抽出剤は Pd(II)に対して配位原子の異なる 3 種類の配位形態(O[^]N[^]O, N[^]N[^]O, N[^]N[^]N)を取りうる三座ピンサー型配位子であるが、実際の抽出時に Pd(II)がどのような錯体を形成するのかという点については未だ明らかでない。本研究では、抽出実験、¹H NMR および単結晶 X 線回折による DRPDA による Pd(II)抽出挙動の解明、さらに模擬 HLW からの Pd(II)選択性の検討を行った。

2. 実験 2,6-ピリジンジカルボニルジクロリドと各種モノアルキルアミンの求核アシル置換反応により、DRPDA を合成した。硝酸パラジウム(II)二水和物を溶解した 0.50-5.0 M 硝酸水溶液と DRPDA 抽出剤を溶解した 1-オクタノールまたはジクロロメタン溶液を 1:1 の体積比で混合し、Pd(II)抽出実験を行った。その後、水相中の残留 Pd(II)濃度を ICP-AES を用いて定量した。加えて、単結晶 X 線回折を用いて水相および有機相から析出した Pd(II)-DRPDA 錯体の構造を決定した。さらに、抽出実験後の水相および有機相の両相の ¹H NMR スペクトルを測定した。また、模擬 HLW を水相として同様に抽出実験を行い、水相中の残留各種金属イオン濃度を ICP-MS を用いて定量した。

3. 結果と考察 1-オクタノール/0.50-5.0 M 硝酸水溶液系における DRPDA による Pd(II)抽出実験の結果、いずれの硝酸濃度においても Pd(II)の抽出率はほぼ 100%を示した。対してジクロロメタンを有機相に用いた場合、Pd(II)の抽出率は約 40%であった。NO₃⁻濃度依存性について検討した結果、抽出反応における Pd(II)と NO₃⁻の化学両論比は 1:1 であることが明らかとなった。単結晶 X 線回折の結果より、有機相および水相それぞれから析出した Pd(II)錯体中で DRPDA は、いずれの場合も N[^]N[^]O 型の配位形態を示すことが分かった。両相の ¹H NMR スペクトルで確認された DRPDA の対称性の観点から各液相中におけるこの錯体構造の形成が支持される。したがって、三座ピンサー型抽出剤である DRPDA は、0.50-5.0 M 硝酸水溶液系という強酸性条件にも関わらずアミド窒素のプロトン脱離を伴うことが判明した。図 1 に本抽出系における Pd(II)抽出メカニズムを示す。また、模擬 HLW 中に共存する主要夾雑イオンに対する Pd(II)の分離係数は共抽出された Zr(IV), Re(VII)を除いて 10²以上の値であった。

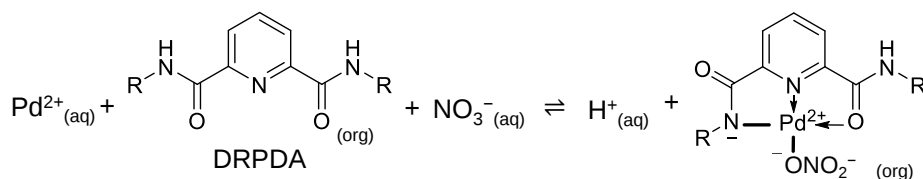


図 1. 三座ピンサー型抽出剤 DRPDA による硝酸水溶液からの Pd(II)抽出メカニズム。

*Tasuku Orino,¹ Yueming Cao,¹ Koichiro Takao¹

¹Laboratory for Zero-Carbon Energy, TokyoTech,