課題番号　2013B　―　E06

EXAFS 法による配位高分子におけるイオン交換特性の解明

EXAFS study on ion exchange mechanism within coordination polymer

半田 友衣子[1)]　成田 弘一[1)]　矢板 毅[2)]　塩飽 秀啓[2)]　小林 徹[2)]

Yuiko TASAKI-HANDA　Hirokazu Narita　Tsuyoshi Yaita　Hideaki Shiwaku　Tohru Kobayashi

[1)]産総研　[2)]原子力機構

（概要）ビス（２－エチルヘキシル）リン酸とセリウム(Ce)が形成する配位高分子においてネオジム(Nd)またはジスプロシウム(Dy)とイオン交換したサンプルに対して、XAFS 測定を行った。イオン交換によって配位高分子骨格に取り込まれた Nd および Dy と配位子の酸素(O)の配位距離を解析した結果、i)Nd-または Dy-O の配位距離は Ce-O の距離とは異なること、ii)Nd-O は最安定距離である一方で、Dy-O は最安定距離ではないことが明らかとなった。これは、もともと骨格を形成している Ce とのイオンサイズが類似する Nd は配位高分子骨格に適合可能である一方で、Ce とのイオンサイズ差が大きい Dy では配位高分子骨格に適合できないことを示している。これまでに、Dy は配位子との結合力が強いにも関わらず、イオン交換が起こりにくいことがわかっており、イオン交換反応においてイオンサイズ適合性が重要であることが示唆された。

キーワード：配位高分子、ランタノイド、イオン交換、リン酸ジエステル、EXAFS 透過法

１．目的

ビス（２－エチルヘキシル）リン酸（Hdehp）とセリウム(Ce)が形成する配位高分子（[Ce(dehp)$_3$]）におけるイオン交換特性を解明するために、ネオジム(Nd)、ジスプロシウム（Dy)とのイオン交換ランタノイド配位高分子と液/液抽出系での単核錯体における中心金属イオンの局所構造の比較、および、一部イオン交換した交換体中の中心金属の局所構造解析を行うことを目的とする。

２．方法

２－１．サンプル調製：［Ce(dehp)$_3$]の合成とイオン交換

$LnCl_3$（Ln=Ce,Nd,Dy）と Hdehp をそれぞれ 20 mM、60 mM となるように 80:20(vol%)エタノール－水混合溶媒中で混合した。すぐに沈殿物が生成するが、１晩放置して沈降させた後濾過・洗浄して室温で乾燥させた。組成分析および粉末 X 線構造解析により、配位高分子（[Ln(dehp)$_3$]）を形成していることを確認した。

[Ce(dehp)$_3$]100 mg と 10 mM $Ln(NO_3)_3$(Ln=Nd または Dy) 10 mL を混合したサンプルを４つずつ用意し、室温で振とうした。3、7、16、28 日後に溶液と固体を分別採取した。固体をマイクロ波分解した後に、ICP-発光分析で金属イオン濃度を定量し、固体中の Ln/Ce 比をイオン交換率として算出した。

２－２．XAFS 透過法

２－１.で回収したサンプルをアクリルセルに詰めて Ce-K 端および Nd-K 端または Dy-L_{III} 端 XAFS 透過測定を行った。Athena プログラムと FEFF6 を用いて XAFS スペクトルを解析し、骨格イオンと配位子の酸素の距離を求めた。

３．結果及び考察

図１に XAFS スペクトルのカーブフィッティングにより得られた Ce-O および Nd または Dy-O の配位距離をイオン交換率に対してプロットする。Nd-O および Dy-O の距離が Ce-O よりも短いことは、イオンサイズを反映しており、イオン交換によって配位高分子骨格に取り込まれた Nd および Dy のサイズに合わせて配位高分子骨格の一部が縮むことを示している。興味深いのは、Nd-O の距離は、Nd 配位高分子(x=1)のときと同じであり、最安定状態である一方で、Dy-O は最安定距離(x=1)よりも長いことである。これは、もともと骨格

を形成しているCeとのイオンサイズが類似するNdは配位高分子骨格に適合可能である一方で、Ceとのイオンサイズ差が大きいDyでは配位高分子骨格に適合できないことを示している。

これまでに、[Ce(dehp)$_3$]におけるイオン交換選択性は、金属イオンとHdehpの配位結合力だけでは説明できないことが明らかとなっている[1,2]。つまり、DyはNdよりもHdehpとの結合力が強いにも関わらず、イオン交換が起こりにくい。上記のXAFS測定の結果は、イオン交換反応においてイオンサイズ適合性が重要であることを示唆しており、配位高分子特有のイオン交換メカニズムが働くことが分かった。

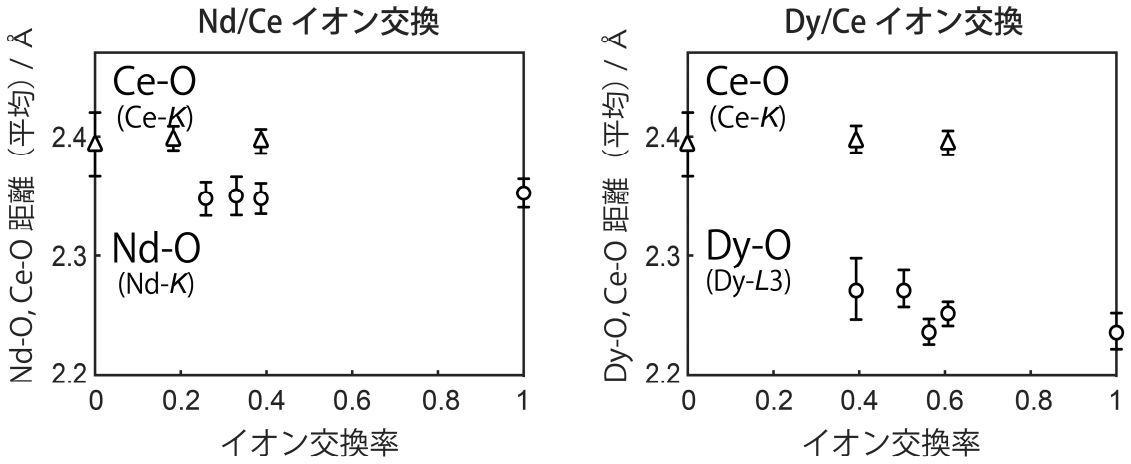

図１　イオン交換による配位距離の変化

４．引用(参照)文献等

[1] Y. Tasaki-Hand, Y. Abe, K. Obi, M. Tanaka, A. Wakisaka, *J. Colloid Interface Sci.*, 413, 65-70, (2014).

[2] Y. Tasaki-Handa, Y. Abe, K. Ooi, M. Tanaka, A. Wakisaka, *Dalton Trans.*, 43, 1791-1796 (2014).