

XAFS 法による陽イオン交換機能を有する配位高分子の局所構造解析 Local Structural Analysis of Cation-Exchange Coordination Polymer by XAFS

半田友衣子*

独立行政法人産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門, 〒305-8569 つくば市小野川 16-1
Yuiko Tasaki-Handa

Research Institute for Environmental Management Technology, Advanced Industrial Science and
Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba, 305-8569, Japan

1 はじめに

「配位高分子」または「MOF」は、金属イオンと有機架橋配位子の連続構造が形成する高分子型金属錯体である。新しい機能性材料として、ガス吸着剤、磁性材料、触媒、イオン交換体などとして着目されている[1]。その中で、著者は溶媒抽出に用いる di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (Hdehp, 図 1 (a))とランタノイドイオンが形成する配位高分子に着目した。Hdehp は、ランタノイドイオンに選択的な溶媒抽出試薬として提案された[2]。有機溶媒中で 1 : 6 錯体を形成する (図 1 (b)) が、金属イオンおよび Hdehp 濃度が高いときに、Hdehp が 2 つの金属イオンを架橋した配位高分子([Ln(dehp)₃], 図 1 (c))となることが知られていた[3]。アルキル鎖同士の疎水性相互作用で、図 1 (d)に示す層状構造を形成すると報告されている[4]。著者らは、[Ln(dehp)₃]が、水溶液中で中心金属イオンが交換すること、さらにレアアース選択性があることを明らかにした[5]。

本研究は、[Ln(dehp)₃]のイオン交換特性を評価するために、XAFS 法により、中心金属の局所構造を調べることを目的とする。まず、[Ln(dehp)₃]の中心金属による配位距離の違いを比較した。さらに、[Ce(dehp)₃]の中心金属が 1 部 Er に交換した[Er_(x)Ce_(1-x)(dehp)₃]を調製して、それぞれの配位距離を [Ce(dehp)₃]および[Er(dehp)₃]と比較した。

2 実験

2.1 [Ln(dehp)₃]の合成

60 mM Hdehp と 20 mM LnCl₃ (Ln = Ce, Sm, Er)を 80/20 (vol%)エタノール/水混合溶媒中で混合した。すぐに白色の固体が析出するが、1 晩放置して沈殿させた後、エタノールで数回洗浄、さらにアセトン中で超音波洗浄してから濾過して乾燥した。

2.2 [Er_{0.1}Ce_{0.9}(dehp)₃]の調製

[Ce(dehp)₃] を Er (NO₃)₃ 水溶液で 24 時間振とうした後、濾過して、[Er_{0.1}Ce_{0.9}(dehp)₃]を調製した。イオン交換率は、水溶液中の Ln³⁺濃度を ICP-発光分析 (Shimadzu ICP-9000)で定量して決定した。

2.3 XAFS 測定

2.1 と 2.2 の通り調製した試料の Ln_M 吸収端の XAFS スペクトルを測定した。[Ln(dehp)₃]は粉末にして均一にすることが困難であるので、ライトルを用いて蛍光法で測定した。測定は BI-9C を利用して室温で行った。

得られた XAFS スペクトルは Athena と Artemis を用いて処理し、k3 の重みづけをしてフーリエ変換とカーブフィッティングした。

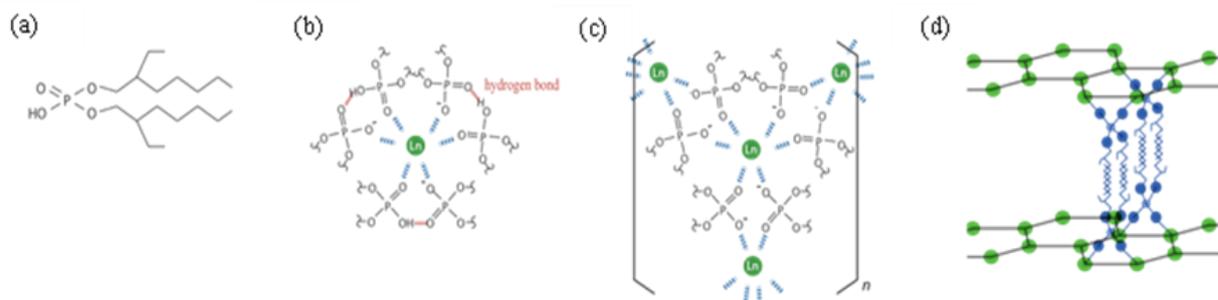


図 1 (a) Hdehp、(b) 有機溶媒中における Ln-Hdehp 錯体、(c) (d) Ln-Hdehp 配位高分子の構造

3 結果と考察

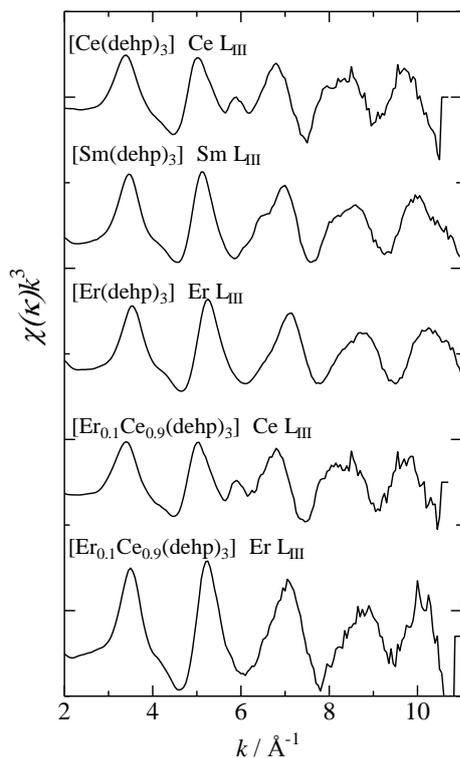


図2 XAFS スペクトル

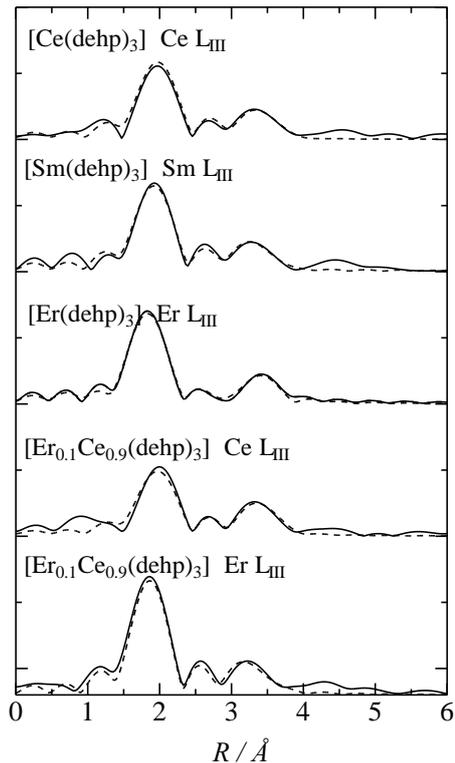


図3 動径構造関数

図2と図3に XAFS スペクトルと Ln-O についてのフーリエ変換の結果を示す。また、表1にフィッティングの結果をまとめる。配位数は全て6であることがわかっているが、フィッティング結果はそれよりも小さい値となった。試料調製が適当でなく、自己吸収が起こったためと考えられる。今回は、 $R+\Delta R$ の値のみを議論する。

[Ce(dehp)₃]、[Sm(dehp)₃]、[Er(dehp)₃]の結果を比較すると、イオン半径が小さくなると配位距離が短くなっている。さらに、6配位の Ln³⁺と酸素のイオン半径の和に等しいことがわかった。一部 Er に交換した[Er_{0.1}Ce_{0.9}(dehp)₃]では、Ce と Er の局所構造はそれぞれ、[Ce(dehp)₃]と[Er(dehp)₃]に等しいことがわかった。このことから、2つの異なる構造が混在していることがわかる。現在、2つのイオンの局所構造が、[Ln(dehp)₃]のイオン交換特性に与える効果を検討している。

表1 XAFS パラメータ

		$R+\Delta R$ / Å	ΔE / eV	σ^2 / Å ²	CN
[Ce(dehp) ₃]	Ce L _{III}	2.37	6.7	0.0035	3.6
[Sm(dehp) ₃]	Sm L _{III}	2.31	6.8	0.0050	4.0
[Er(dehp) ₃]	Er L _{III}	2.23	5.4	0.0035	4.8
[Er _{0.1} Ce _{0.9} (dehp) ₃]	Ce L _{III}	2.37	6.7	0.0042	4.0
	Er L _{III}	2.23	6.7	0.0035	5.8

参考文献

- [1] S. R. Batten, S. M. Neville, and D. R. Turner (2009) *Coordination Polymers*, Cambridge UK: RSC Publishing.
- [2] D. F. Peppard, J. P. Faris, P. R. Gray, and G. W. Mason, *J. Phys. Chem.* **57**, 294 (1953).
- [3] T. Harada, M. Smutz, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 649 (1970).
- [4] Y. Trifonov, E. Legin, D. Suglobov, *Radiokimiya*, **24**, 422 (1985).
- [5] Y. Tasaki-Handa, H. Sato, M. Torimura, M. Tanaka, A. Wakisaka, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, in press.

* yuiko-tasaki@aist.go.