

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810080

研究課題名(和文) 配位高分子のネットワーク構造がもたらす特徴的なカチオン交換特性

研究課題名(英文) Characteristic properties of Ion Exchange in a Phosphoester Coordination Polymer

研究代表者

半田 友衣子 (Tasaki-Handa, Yuiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・環境管理研究部門・主任研究員

研究者番号：20586599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：1) これまでに明らかにしたリン酸エステル配位高分子におけるイオン交換反応の異なる理解のため、XAFS測定を行った結果、配位高分子骨格中に2種類のランタノイドイオンが共存する場合、重希土よりも軽希土の局所構造が変化することが明らかとなった。2) オルガノゲル化と凍結乾燥によりモノリス型リン酸エステル配位高分子の調整に成功し、反応速度をわずかに向上させることができた。3) アルキル鎖長の異なる配位高分子を合成したが、水に対する溶解度や反応性の低さが問題であり、構造とイオン交換特性に関する情報は得られなかった。4) カルボン酸配位高分子においても選択的イオン交換が起こることを見出した。

研究成果の概要(英文)：1) To further investigate the characteristic ion exchange properties in phosphoester coordination polymer, XAFS measurement was conducted. It was found that the local structure of not light lanthanide ( $\text{Ln}^{3+}$ ) but heavy  $\text{Ln}^{3+}$  is changed when two kinds of  $\text{Ln}^{3+}$  coexist in a coordination polymer. 2) Formation of organogels, following lyophilization of phosphoester coordination polymers enhanced the kinetics of ion exchange reaction. 3) Different phosphoesters had some problems, i.e. high solubility in water and low reactivity, therefore they did not offer beneficial information on the relation between the structure and the ion exchange properties. 4) We found that selective ion exchange reaction occurred also in coordination polymers based on carboxylate.

研究分野：分析化学

キーワード：配位高分子 イオン交換 リン酸エステル

## 1. 研究開始当初の背景

配位高分子は多孔質で、構造が規則的かつ多様性があることから、ガス吸着剤や触媒に利用する新規材料として、近年、活発に研究されている(Li et al. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1477.). それらと比較して研究例は少ないが、溶液中でイオン交換が起こることも知られており、その反応は、細孔内に取り込まれたゲストイオンの交換、高分子骨格の架橋点であるカチオンの交換の2つに分けられる。 に関しては、世界でも研究が始まったばかりだが(例えば Dinca and Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 239, 11172.), 従来法からは予測できない興味深いイオン交換特性を示す系が報告されており(Plabst et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 18112.), 配位高分子で起こるイオン交換反応の理解は基礎化学的、材料科学的な観点から非常に有意義である。

従来のイオン交換体は“有機イオン交換体”(イオン交換樹脂、イオン交換膜など)と“無機イオン交換体”(ゼオライト、鉱物など)に大別され、それぞれ特徴が異なる。申請者は、配位高分子の構造が有機配位子で構成されるが、無機イオン交換体のように結晶性であることから、“有機-無機中間的イオン交換体”と位置づけることができ、他の材料にはない構造的特徴が興味深い反応特性を導き出すと考えている。反応モデルを構築して、それに基づく適当な配位子を選べば、有機-無機イオン交換体両者の長所をあわせもつ材料を設計できると考えた。

研究代表者らは、ランタノイドイオン( $\text{Ln}^{3+}$ )の分離に最も有効な溶媒抽出試薬の一つ、Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (Hdehp)が形成する配位高分子に着目して、架橋点である  $\text{Ln}^{3+}$ の交換が起こることを見出した(Y. Tasaki-Handa et al. *Sol. Extr. Res. Dev. Jpn*, 2014, 21, 83.). さらに、“静電力”に加えて“配位高分子骨格のひずみ”がイオン交換選択性決定因子であり(Tasaki-Handa et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 413, 1, 2014, 65.; Tasaki-Handa et al., *Dalton, Trans.*, 2014, 43, 1791.), その結果、配位高分子の架橋点  $\text{Ln}^{3+}$ よりもイオン半径が7%小さい  $\text{Ln}^{3+}$ が最大のイオン交換親和性をもつことを明らかにした(図2, Tasaki-Handa et al. *Anal. Sci.* 2013, 29, 685.). 反応速度が極めて遅いという問題点があるが、この結果は、前述の有機-無機イオン交換体の中間的特性を実証した例であると考えてる。

## 2. 研究の目的

配位高分子のネットワーク構造を巧みに利用して他材料では成し得ない優れたイオン交換体を創出することを目指して、本研究課題では、1)これまでの Hdehp 配位高分子における反応のさらなる理解、2)反応速度の向上とおよび構造と選択性の関係を明らかにするために、他のリン酸エステル配位子およびカルボン酸系配位子が形成する配位高分子におけるイオン交換反応特性を調べることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) リン酸エステルの構造とイオン交換特性

配位部位を変えずに結晶構造のみを系統的に変えることにより、配位高分子とイオン交換特性の相関を詳細に議論可能であると期待して、これまで扱ってきた Hdehp と同じリン酸ジエステルでアルキル鎖の長さ、分枝構造、官能基が異なるリン酸エステルを用いて配位高分子を合成し、分子構造とイオン交換特性を調べる。

### (2) リン酸エステル配位高分子のゲル化を利用するモノリス化と反応速度向上

リン酸エステル配位高分子におけるイオン交換では、反応速度が非常に小さいことが最大の問題点であった。配位高分子をモノリス構造にすることでこの問題を解決できるかどうかを検討する。

### (3) XAFS測定

これまで主に扱ってきたリン酸エステル配位高分子におけるランタノイドイオン交換反応と高分子骨格の構造的要因との関係を明らかにするために、XAFS測定を実施する。

### (4) カルボン酸配位子を用いた場合のイオン交換特性

リン酸エステルとは異なり、ランタノイド系列で錯形成定数の差が小さい配位子でのイオン交換特性を調べることにより、配位高分子の構造的要因の影響だけを抽出することを目的とした。

## 4. 研究成果

(1) 構造が類似するジ-(2-エチルヘキシル)リン酸(Hdehp)、(2-エチルヘキシル)ホスホン酸2-エチルヘキシル(Hmehp)、およびジブチルリン酸(Hdbp)を用いて  $\text{Ln}$ -配位高分子を合成し、イオン交換特性を調べた。

アルキル鎖の長さの影響を明らかにできると期待した Hdbp- $\text{Ln}$  配位高分子は、水に対する溶解度が高く、イオン交換反応を評

価できなかった。

一方で、アルキル鎖の酸素原子が Hdehp よりも1つ少ない Hmehp 配位高分子では、イオン半径が小さいほど低濃度 (0.125 mM) Ln<sup>3+</sup> 溶液中でのイオン交換の分配係数 ( $K_d$ ) が大きくなることを明らかにした。これは、イオン交換率が小さい場合には構造的な要因の影響が小さく、イオン交換選択性は錯形成定数に従うことを示唆している。つまり、無機イオン交換体的な特徴よりも有機イオン交換体的な性質が優勢となる。

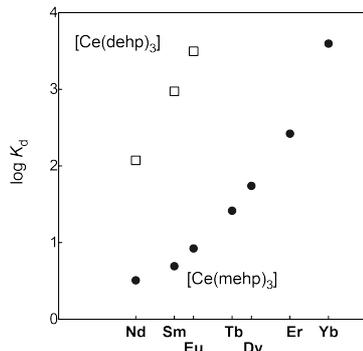


図1 [Ce(dehp)<sub>3</sub>]と[Ce(mehp)<sub>3</sub>]における分配係数  $K_d$   
[Ce(dehp)<sub>3</sub>]または[Ce(mehp)<sub>3</sub>] : 25 mg  
Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 各 0.125 mM、5 mL  
時間 : 14 days

高濃度 (10 mM Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 溶液中においては、[Ln(mehp)<sub>3</sub>] (Ln=Ce, Nd, Sm) では中心金属イオンに最も近いサイズの Ln<sup>3+</sup> に高い選択性が認められ、中心金属よりもおよそ7%小さいサイズの Ln<sup>3+</sup> に極大の選択性を示す [Ln(dehp)<sub>3</sub>] とは異なる傾向であった。ただし、[Ln(mehp)<sub>3</sub>] における反応性は極めて低く、わずか数%のイオンが交換するのみであることを考えると、配位高分子表面でのみ反応が起こっている可能性等が考えられ、やはり構造的な要因の影響が関与していない可能性がある。

配位子の構造と選択性の関係を調べる予定であったが、Hdbp は水に対する溶解性、Hmehp は反応性の低さに問題があり、詳細な議論はできなかった。Hmehp の反応性の低さの原因は现阶段で不明ではあるが、わずかな配位子の構造が配位高分子のイオン交換特性に大きく影響することが示唆された。

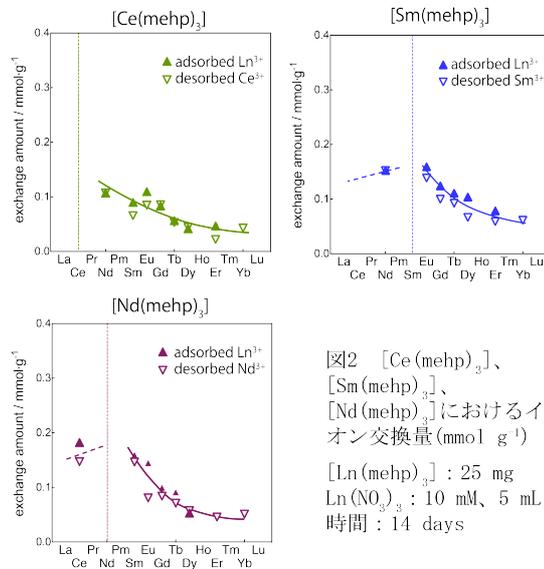


図2 [Ce(mehp)<sub>3</sub>]、  
[Sm(mehp)<sub>3</sub>]、  
[Nd(mehp)<sub>3</sub>]におけるイオン交換量 (mmol g<sup>-1</sup>)  
[Ln(mehp)<sub>3</sub>] : 25 mg  
Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 10 mM、5 mL  
時間 : 14 days

(2) リン酸エステル配位高分子が有機溶媒を吸収してゲル化する反応に着目し、シクロヘキサンオルガノゲルとそれを凍結乾燥することによるモノリス配位高分子を調整に成功した (図3)。粉末 X 線構造解析と XAFS 測定の結果から、中心金属である Ln<sup>3+</sup> の配位構造および結晶構造はオルガノゲル化とモノリス化の影響を受けないことがわかり、その結果、イオン交換選択性も変わらなかった (図4左)。一方で、反応速度が増大することを確認した (図4右)。これは、表面積の増加ではなく、マクロ孔ができたことによる水との接触表面積の増加によると考えられる。

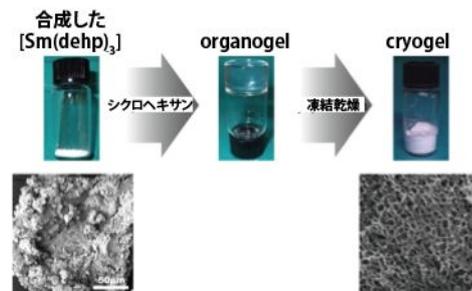


図3 [Sm(dehp)<sub>3</sub>]のシクロヘキサンオルガノゲルのゲル化とクライオゲル化

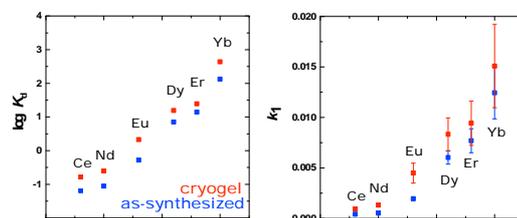


図4 合成した [Sm(dehp)<sub>3</sub>] とモノリス型クライオゲル [Sm(dehp)<sub>3</sub>] でのイオン交換分配係数  $K_d$  (左図) と擬1次反応速度定数  $k_1$  (右図)

(3) 配位高分子 $[\text{Ln}(\text{dehp})_3]$ 中に共存する2種類の $\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}$ )に対してK吸収端の透過  $k^3$ スペクトルを測定した結果、Ybは共存Smの有無に関わらず同一スペクトルを与える一方で、SmはYb共存下でスペクトルが変化した(図5)。GdとSmが共存する場合は、Gdのスペクトルもわずかに変化するが、Smスペクトルの変化の方が大きい。これらの結果は、 $\text{Gd}^{3+}$ や $\text{Yb}^{3+}$ 等の存在によって $\text{Sm}^{3+}$ の局所構造が変わることを示唆しており、重希土よりも軽希土の局所構造の方が変化しやすいことを示している。ただし、配位数

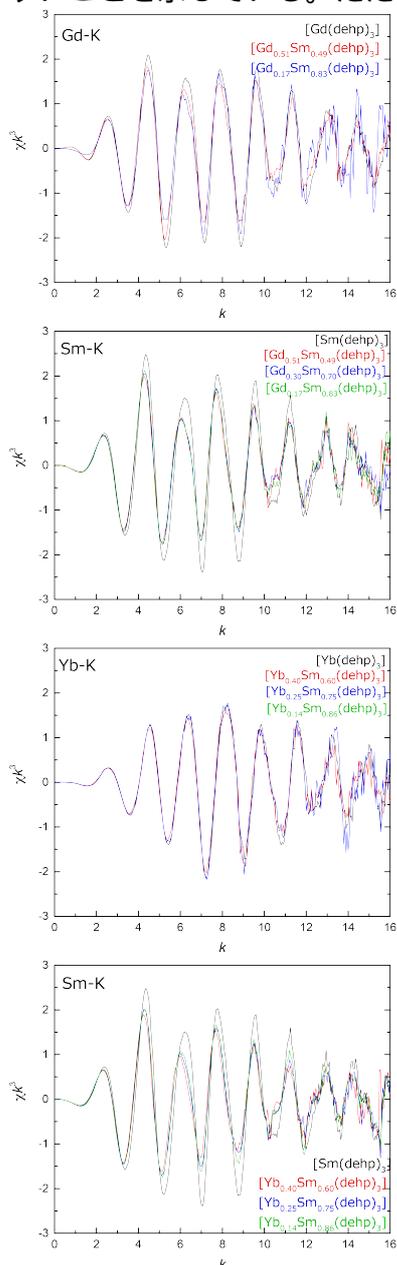


図5  $[\text{Sm}(\text{dehp})_3]$ および $\text{Ln}^{3+}$ (= $\text{Gd}^{3+}$ または $\text{Yb}^{3+}$ )とイオン交換した配位高分子 $[\text{Sm}_x\text{Ln}_{(1-x)}(\text{dehp})_3]$ におけるSm-K端、Gd-K端、Yb-K端のXAFSスペクトル

はイオン交換反応前後で変わらず6であり、配位距離が大きく変化するわけでもない。スペクトル変化をもたらす原因は明らかになっていない。リン酸エステル配位高分子は結晶性が極めて低いため、構造の情報を得るのが難しい。今後、結晶性の良い配位高分子を用いて、X線回折とXAFSの結果を合わせて議論できるようになれば、配位高分子におけるイオン交換現象の詳細をより深く議論できることになることを期待する。

XAFS測定は、ナノテクノロジープラットフォーム(課題番号2015A-E06)で、SPring-8のBL-XU11において行った。

(4) dihydroxybenzoquinone( $\text{H}_2\text{d}(\text{hbq})$ )と $\text{Ce}^{3+}$ で配位高分子( $[\text{Ce}_2(\text{d}(\text{hbq}))_3]$ )を合成し、中心金属イオン交換反応の特性を調べた。 $\text{Ce}^{3+}$ と $\text{Ln}^{3+}$ の1:1イオン交換が起こることを確認できたが、リン酸エステル配位高分子のように、重希土類の選択性が極めて小さくなる傾向は認められなかった(図6)。選択係数および粉末X線構造解析の結果を現在解析中である。

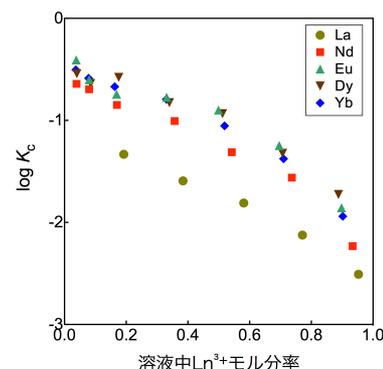


図6  $[\text{Ce}_2(\text{d}(\text{hbq}))_3]$ における $\text{Ce}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ イオン交換の選択係数 $K_c$ の溶液中 $\text{Ln}^{3+}$ モル分率依存性

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計4件)

半田友衣子、“配位高分子を利用するレアアース相互分離”、資源・素材学会秋季大会、2015年9月8日-10日、愛媛大学城北キャンパス

Yuiko Tasaki-Handa, Yukie Abe, Kenta Ooi, Hirokazu Narita, Mikiya Tanaka,

Akihiro Wakisaka, “ Unique Affinity of Lanthanide Ion Exchange in Phosphodiester Coordination Polymer ” , International Conference of Ion Exchange (ICIE2014), 2014 年 11 月 9 日-12 日, Okinawa Convention Center, Japan.

Yuiko Tasaki-Handa, Yukie Abe, Kenta Ooi, Hirokazu Narita, Mikiya Tanaka, Akihiro Wakisaka, “ Unique Selectivity of Lanthanide Ion Exchange in Phosphodiester Coordination Polymers ” , 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF2014), 2014 年 9 月 28 日-10 月 1 日, Kobe Convention Center, Japan.

〔 図書 〕

該当なし

〔 産業財産権 〕

該当なし

〔 その他 〕

該当なし

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

半田友衣子 (HANDA, Yuiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・  
環境管理研究部門・主任研究員

研究者番号：20586599