

## リン酸配位子が形成する配位高分子における 非通常系列のランタノイドイオン交換特性

### Unusual lanthanide ion exchange series of coordination polymers based on phosphorous ligand

理工学研究科物質科学部門 半田 友衣子  
Graduate School of Science and Engineering  
Yuiko Handa

#### Abstract

Recognition and separation of individual lanthanide(III) ions ( $\text{Ln}^{3+}$ ) are rather difficult and remain a challenging task because of their similar properties. In this report,  $\text{Ln}^{3+}$  exchange in coordination polymers (CPs) and exceptional ion-exchange selectivity offered by restricted coordination sites in the CPs are discussed. Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (Hdehp), which is effective for  $\text{Ln}^{3+}$  mutual separation, was employed as a linkage (L) and  $[\text{LnL}_3]$  was synthesized. Partial exchange of central  $\text{Ln}^{3+}$  by the other kind of  $\text{Ln}^{3+}$  and an unique affinity having a maximum in the Ln series is shown:  $\text{Ln}^{3+}$  selectivity, in general, monotonously varies in the series. The affinity sequence depends on an ionic radius of central  $\text{Ln}^{3+}$ , indicating that not only coordination ability between  $\text{Ln}^{3+}$  and the linkage but also difference in ionic size between an original and an incoming  $\text{Ln}^{3+}$  are significant to ion-exchange selectivity.

#### 1. 緒言<sup>1,2)</sup>

希土類元素はランタノイドとスカンジウムおよびイットリウムの 17 元素のことであり、そのうち 16 種類がごく限られた鉱物中に混在する。化学的性質が類似するため、希土類元素の相互分離は容易ではない。第二次世界大戦直後までは、分別結晶や分別沈殿が主な分離法であり、原子番号が隣合う 2 元素の分離には少なくとも数千回の操作が必要であった。その後、イオン交換法の確立により、希土類元素の研究と実用化が飛躍的に進んだ。1 つのカラムで多段分離が達成できる利点がある一方で、溶液濃度が低くなければならないために分離に時間がかかるという欠点があり、これらの欠点を克服する溶媒抽出法が後に主流となった。溶媒抽出でランタノイドイオン ( $\text{Ln}^{3+}$ ) の相互分離に用いられる抽出剤は、リン酸エステル系化合物である。これらは、 $\text{H}^+$ とイオン交換する形で  $\text{Ln}^{3+}$ を抽出する。中でも、ジ-2-エチルヘキシルリン酸( $\text{PO}(\text{OH})(\text{OCH}_2\text{CHC}_2\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ,HDEHP)は最も有力な  $\text{Ln}^{3+}$ 抽出試薬である。分離性能以外にも有機溶媒と水への溶解性など溶媒抽出試薬として優れた点が多く、1960 年代から現在に至るまで工業的に利用され続けている。溶媒抽出法は、大量の有機溶媒を利用するという欠点があり、この問題を克服するために、含浸樹脂の利用などが検討されてきた。しかし、抽出剤は物理的に吸着しているだけなので、使用を繰り返すと溶出することが問題である。

著者は、HDEHP が形成する配位高分子を固体材料として利用することを着想した。配位高分子は、有機配位子が金属イオンを架橋して形成する高分子型超分子錯体である。中でも、ナノメートルサイズの空隙が連なり、表面積が大きい物質は Metal-Organic Framework(MOF)と総称される。HDEHP は  $\text{Ln}^{3+}$  に対して配位子が大過剰に存在する通常の溶媒抽出では、 $\text{Ln}(\text{dehp})_3(\text{H}_2\text{dehp})_3$  の化学種が有機相に抽出される一方で、配位子濃度と  $\text{Ln}^{3+}$  濃度が同程度になるか酸濃度が低くなると、 $\text{P}=\text{O}$  と  $\text{P}-\text{O}$  で 2 座配位子となり、 $\text{Ln}^{3+}$  を架橋して高分子錯体を形成する。この現象は 1950 年代から知られており、 $\text{Ln}:\text{dehp}^- = 1:3$  の錯体であることがわかってきた。<sup>3)</sup> 結晶性が低く単結晶が得られないため、結晶構造は未解明であったが、2015 年になって、 $\text{Nd}^{3+}$  と HDEHP の配位高分子の結晶が 1 次元の鎖構造が積み重なった構造であると提唱された。<sup>4)</sup>

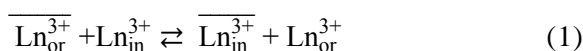
著者は、配位子が自己組織化して固体化したリン酸エステル配位高分子は、配位子が物理的に固定化しているだけの含浸樹脂等よりも優れた吸着剤になるのではないかと着想して研究を開始し、HDEHP が形成する配位高分子においてランタノイドイオン同士のイオン交換が起こること、その選択性が溶媒抽出系とは異なることを見出したので、それらの結果について概説する。

## 2. リン酸エステル配位高分子の合成とキャラクタリゼーション

80:20vol% エタノール/水混合溶媒中で HDEHP と  $\text{LnCl}_3$  をモル比 3:1 で混合して  $[\text{Ln}(\text{dehp})_3]$  を合成した。酸分解処理の後 ICP-OES, 元素分析, X 線吸収微細構造 (XAFS) の結果から、組成が  $[\text{Ln}(\text{dehp})_3]$  であることを確認した。PXRD はこれまで報告されてきたものと同様のパターンであることから、鎖構造がスタックした構造にもつ高分子であることを確認できた。

## 3. ランタノイド選択的なイオン交換<sup>5-6)</sup>

まず、固体中  $\text{Ln}^{3+}$  と溶液中  $\text{Ln}^{3+}$  が 1:1 で交換する以下の反応が起こると考えた。



$\text{Ln}_{\text{or}}^{3+}$  はもともと骨格を形成していた  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Ln}_{\text{in}}^{3+}$  は初期溶液中の存在していた  $\text{Ln}^{3+}$  である。濃度平衡定数は、以下のように表せる。

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{\overline{Q(\text{Ln}_{\text{in}}^{3+})} \cdot c(\text{Ln}_{\text{or}}^{3+})}{\overline{Q(\text{Ln}_{\text{or}}^{3+})} \cdot c(\text{Ln}_{\text{in}}^{3+})} \\ &= K_d \cdot \frac{c(\text{Ln}_{\text{or}}^{3+})}{\overline{Q(\text{Ln}_{\text{or}}^{3+})}} \end{aligned} \quad (2)$$

$\overline{Q(\text{Ln}^{3+})}$  は配位高分子中  $\text{Ln}^{3+}$  濃度,  $c(\text{Ln}^{3+})$  は溶液中  $\text{Ln}^{3+}$  濃度,  $K_c$  は選択係数,  $K_d = \overline{Q(\text{Ln}_{\text{in}}^{3+})} / c(\text{Ln}_{\text{in}}^{3+})$  は分配係数である。 $c(\text{Ln}_{\text{in}}^{3+})$  が十分に小さいとき,  $\overline{Q(\text{Ln}_{\text{or}}^{3+})} \approx \text{const.}$  とみなせるので,

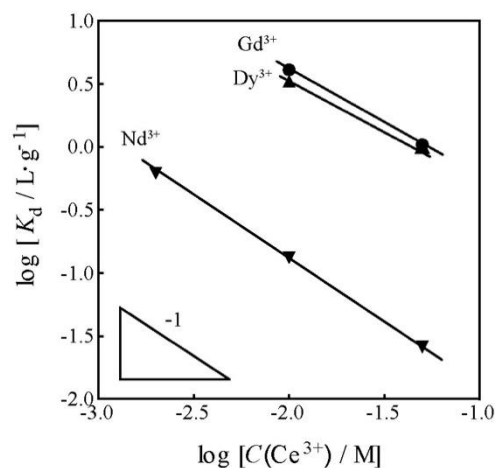


Fig.1 Log  $K_d$  as a function of log  $c(\text{Ce}^{3+})$ .  $[\text{Ce}(\text{dehp})_3]$ , 50 mg;  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  solution ( $\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Dy, or Lu}$ ), 0.20 mmol L<sup>-1</sup>, 5 mL; time, 28 d.

$$\log K_d = -\log c(\text{Ln}_{\text{or}}^{3+}) + \text{const.} \quad (3)$$

となる. 上式に基づき, Fig.1 には,  $(\text{Ce}^{3+} + \text{Ln}_{\text{in}}^{3+})$  水溶液中での  $\text{Ln}_{\text{in}}^{3+}$  の  $K_d$  の  $\text{Ce}^{3+}$  濃度依存性を示す.  $\log K_d - \log c(\text{Ce}^{3+})$  プロットの傾きが -1 であることは, (1) 式で表した 1:1 交換反応が起こることを示す. 配位高分子または MOF におけるイオン交換に関する研究で, 反応の化学量論を実験的に明らかにした例はほとんどなく, 少なくとも 3 価のイオンに対しては, 著者らの研究が最初の例であった.

Fig.2 は  $[\text{Ce}(\text{dehp})_3]$  における  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  イオン交換等温線である.  $X$  は溶液中,  $Y$  は固相中での  $\text{Ln}_{\text{in}}^{3+}$  モル分率である.  $X$  によらずにイオン強度が一定となるように  $\text{Ce}^{3+}$  を添加した  $\text{Nd}_{\text{in}}^{3+}/\text{Ce}_{\text{or}}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_{\text{in}}^{3+}/\text{Ce}_{\text{or}}^{3+}$ ,  $\text{Dy}_{\text{in}}^{3+}/\text{Ce}_{\text{or}}^{3+}$  に見られる等温線の型は, 剛直な構造を持つ無機イオン交換体において, イオンサイズの差が大きい 2 種のイオン交換でしばしば観測される. たとえば, 結晶中の小さいイオンが大きいサイズのイオンと交換する際には立体的効果が働き,  $X=1$  でも  $Y<1$  であったり,  $X$  が比較的大きい範囲で  $Y$  が増加しない傾向が認められることがある. このような系では, 以下の式における Kielland 係数 ( $k$ ) の絶対値 ( $|k|$ ) が立体的影響の大きさの指標となる.

$$\log K_c = \log (K_c)_{Y \rightarrow 0} + 4.606k \cdot Y \quad (4)$$

Fig.3 に,  $Y$  に対する  $\log K_c$  をプロットする. イオン半径が小さい  $\text{Ln}_{\text{in}}^{3+}$  との交換ほど直線の傾きが大きく  $|k|$  が大きい. 前述の例とは逆に, もともと固体の構造を形成している  $\text{Ce}^{3+}$  の方がサイズが大きいので, イオン半径差が大きいほどイオン交換の立体的影響が大きいことを示唆している. 初期状態の空間サイズが大きいにもかかわらず立体的な効果が働くのは, 配位高分子骨格がある程度剛直であり, 入ってくるイオンの小さいサイズに骨格を合わせられないためであると予測される.

立体的影響が支配的に働くのであれば, イオン交換選択性は,  $|k|$  の大きさと逆の順 ( $\text{Lu}_{\text{in}}^{3+}/\text{Ce}_{\text{or}}^{3+} < \text{Dy}_{\text{in}}^{3+}/\text{Ce}_{\text{or}}^{3+} < \text{Gd}_{\text{in}}^{3+}/\text{Ce}_{\text{or}}^{3+} < \text{Nd}_{\text{in}}^{3+}/\text{Ce}_{\text{or}}^{3+}$ ) になると予測されるが, 実際にはそうではない. 著者らは, 立体的影響と静電相互作用が拮抗した結果, このような興味深い選択性を発現すると考えている. 仮に前者の寄与で決定する選択性を  $K_c'$ , 後者の寄与で決定する選択性を  $K_c''$  と分割して考えられるとすると,  $\text{Ce}^{3+}$  とのイオンサイズの差が大きいほど  $K_c'$  は小さくなり,  $K_c''$  は大きくなるはずである. 逆の傾向を示す  $K_c'$  と  $K_c''$  両者の寄与があると考えると, 上記の選択性系列を説明できる.

$$X = \frac{c(\text{Ln}_{\text{in}}^{3+})}{c(\text{Ln}_{\text{in}}^{3+}) + c(\text{Ce}_{\text{or}}^{3+})} \quad Y = \frac{Q(\text{Ln}_{\text{in}}^{3+})}{Q(\text{Ln}_{\text{in}}^{3+}) + Q(\text{Ce}_{\text{or}}^{3+})} \quad (5)$$

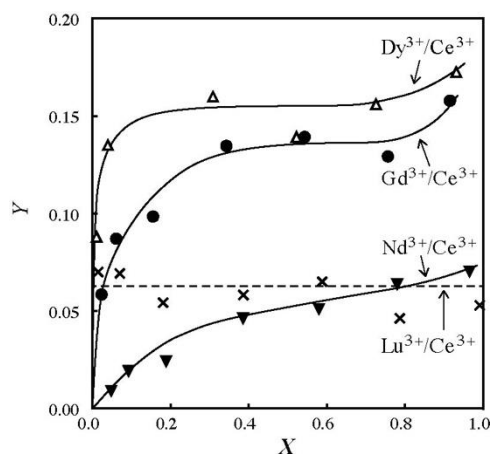


Fig.2 Ion exchange isotherms of  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , or  $\text{Lu}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  exchanges.  $[\text{Ce}(\text{dehp})_3]$ , 50 mg; mixed solution of Ln- and  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 10 mmol  $\text{L}^{-1}$ , 10 mL; initial  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  ratios, 0.050, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 1.0; time, 28 d.  $c(\text{Ln}_{\text{in}}^{3+})$  and  $c(\text{Ce}^{3+})$  were measured by ICP-OES.

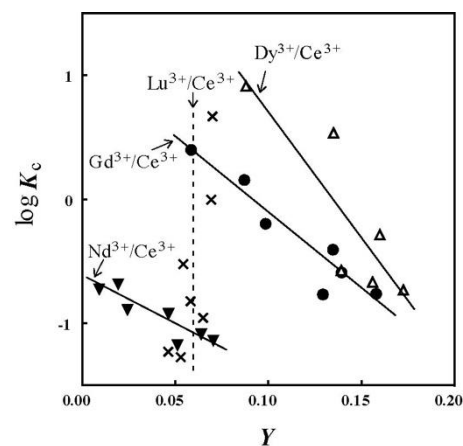


Fig.3 Kielland plot for  $\text{Nd}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ , and  $\text{Lu}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  exchanges.

Yは最大でもおよそ0.17であり, どの条件においても固体中で  $Ce^{3+}$ と $Ln_{in}^{3+}$ が共存することを示している. YのXに対する変化は,  $Lu^{3+}/Ce^{3+}$ とその他 3 つ傾向が異なり,  $Lu^{3+}/Ce^{3+}$ 以外では, Xが0から0.1の範囲でYは増加し, Xが0.1から1.0の範囲ではYはほとんど変化しない.  $Lu^{3+}/Ce^{3+}$ は他の  $Ln^{3+}$ とは違い, Yの値がXによらずにほぼ一定値を示す. 上記の立体的影響がイオンサイズ適合性で説明できるのであれば,  $Ln_{or}^{3+}$ と $Ln_{in}^{3+}$ の相対的イオンサイズの差が重要ということになり, イオン交換選択性は,  $Ln_{or}^{3+}$ に依存して変化するはずである. Fig.4 に,  $Ln_{or}^{3+}=Ce^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}$ としたとき, すなわち  $[Ce(dehp)_3]$ ,  $[Nd(dehp)_3]$ ,  $[Sm(dehp)_3]$ におけるいくつかの $Ln_{in}^{3+}$ の  $K_c$ を示す. 予測通り,  $Ln_{or}^{3+}$ のサイズを反映して  $K_c$ が変化する.  $Ln_{or}^{3+}$ よりも7%だけイオンサイズが小さい $Ln_{in}^{3+}$ で  $K_c$ が最大となり, 7%のサイズの違いまでは, 許容できる構造の柔軟さがあることを示唆している. Xが0に近い場合の  $K_d$ は HDEHP を用いる溶媒抽出での代表的な結果とおおよそ同じ傾向があり, 配位子と  $Ln^{3+}$ との単純な静電相互作用で説明できる. 一般的なイオン交換樹脂では,  $Ln^{3+}$ 系列において  $K_d$ はほぼ一定値を与える. これに対して, 配位高分子を用いることにより, 溶媒として水しか用いないで, 溶媒抽出と同程度の  $Ln^{3+}$ 選択性を実現できることを示している.

以上のように,  $[Ln(dehp)_3]$ におけるイオン交換をより詳細に調べた結果, 配位高分子中の $Ln_{in}^{3+}$ モル分率 X に依存して変化するユニークな選択性を見出した.

#### 4. さいごに

溶媒抽出においてランタノイド相互分離に有効な HDEHP を用いて配位高分子 $[Ln(dehp)_3]$ を合成し, イオン交換体となり得ることを見出した.  $Ln^{3+}$ 同士のイオン交換特性を調べた結果, イオン交換率によってイオン交換選択性が変化することを明らかにした. 特にイオン交換率が大きい場合, 溶媒抽出では高選択的な重希土類に対する選択性は低く, 中希土類に高い選択性を示す.

現在, いくつかのリン酸配位子を用いる配位高分子で, 通常とは異なるイオン交換系列を示す系を見出している. 配位高分子は有機イオン交換体とも無機イオン交換体とも異なる特性を持つ材料になり得ることを示唆しており, 今後様々な系で興味深い現象が見出される可能性がある.

#### 5. 参考文献

- 1) 鈴木康雄: “希土類の話”, p.24(1998), (裳華房)
- 2) J. H. Forsberg, et al.: “Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry”, P.86 (1983), Springer-Verlag.
- 3) D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll, R. J. Sironen: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 276 (1958).
- 4) R. J. Ellis, T. Demars, G. Liu, J. Niklas, O. G. Poluektov, I. A. Shkrob: *J. Phys. Chem. B*, **119**, 11910 (2015).
- 5) Y. Handa-Tasaki, Y. Abe, K. Ooi, M. Tanaka, A. Wakisaka: *J. Colloid Interf. Sci.*, **413**, 65 (2014).
- 6) Y. Handa-Tasaki, Y. Abe, K. Ooi, M. Tanaka, A. Wakisaka: *Dalton Trans.*, **43**, 1791 (2014).

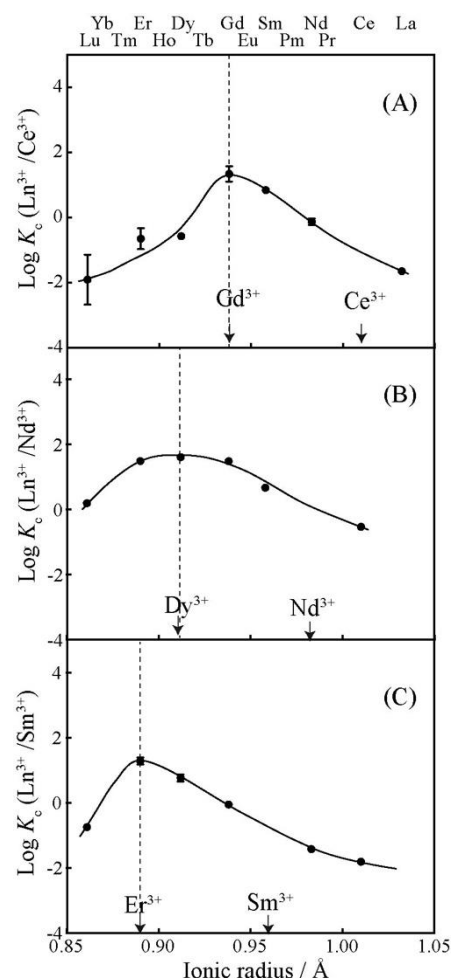


Fig.4 Logarithms of  $K_c$  with  $[Ce(dehp)_3]$  (A),  $[Nd(dehp)_3]$  (B), and  $[Sm(dehp)_3]$  (C) as a function of ionic radius of  $Ln^{3+}$ .  $[Ln(dehp)_3]$ , 25 mg;  $Ln_{in}^{3+}$  solution, 1 mM, 5 mL; time, 90 h. Lines are eyeguide.