

特集 水と高分子

## 有機イオン交換体対イオンの水和

## Hydration of Counterions in Organic Ion-exchangers

**Abstract:** The local structures of counterions in hydrated ion-exchange resins are discussed on the basis of the results of X-ray absorption fine structure measurements. Counteranions are partly dehydrated, and the extent of dehydration is predictable from their hydration nature in bulk water. In contrast, most of the studied cations keep first hydration shell structures even in cation-exchange resins. However, clear dehydration is detected for  $K^+$ .

**Keywords:** Hydration of Ions / Polymeric Electrolytes / Ion-exchange / X-ray Absorption Fine Structure

イオン交換の選択性と対イオンの水和との関係は古くからの問題であるが、イオン交換体中でのイオンの水和エネルギーの構造的な起源に関する議論は方法的な制約が大きく十分ではなかった。筆者らはX線吸収微細構造 (XAFS) を用いてイオン交換体対イオンの水和構造を明らかにすることにより、構造と分離選択性の関係を評価することを試みてきた。本稿では、陽イオンと陰イオンの水和構造の違いに焦点を絞って概説する。

十分乾燥した $-N(CH_3)_3^+$ 構造をもつ陰イオン交換樹脂では、対イオンの $Cl^-$ ,  $Br^-$ が共に3つの $CH_3$ 基の中に取り込まれており、この場合主な散乱基は $-N(CH_3)_3^+$ 基のCとNで、対イオンと散乱基との距離は $Cl^-$ ,  $Br^-$ でそれぞれ約3.3 Å, 3.5 Åであることがわかった<sup>1)</sup>。この乾燥樹脂を水和させるとXAFSスペクトルは乾燥樹脂を用いて得られたものと水和イオンのスペクトル両方の特徴を持ち、複数の散乱基が存在することは明らかであった。この様なスペクトルを通常の方法で解析しても、信頼性の高い結果は得られない。そこで、水和樹脂のスペクトルが乾燥樹脂と水和イオンのスペクトルで説明できると考え解析を行った。その結果、水和樹脂のスペクトルはほぼ完全に説明でき、 $Cl^-$ と $Br^-$ の水和数はそれぞれ3.9, 3.4であることが分かった。この結果は、結晶イオン半径の大きなイオンほどイオン交換樹脂中では脱水和しやすいという直感と一致していた<sup>2)</sup>。陰イオンの樹脂中での脱水和は中性子散乱を用いた実験結果とも一致している<sup>3)</sup>。

ハロゲン化物イオンと配位水分子のO原子までの距離は、樹脂中でのイオンと $-N(CH_3)_3^+$ 基を構成するCやN原子までの距離に比べて0.2~0.3 Å程度短い。

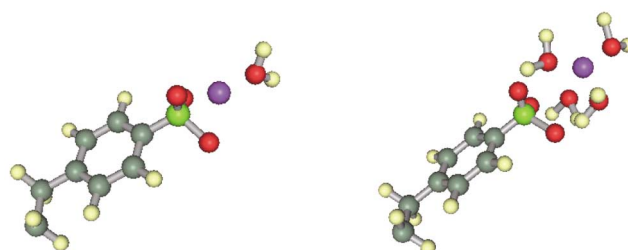


図1  $K^+$  (左) と  $Rb^+$  (右) の陽イオン交換樹脂中での水和構造。  $K^+$  については、すべて左の構造を取るわけではなく、  $Rb^+$  型の完全水和構造のものも一定の割合で混在していると考えられる

このために水と $-N(CH_3)_3^+$ 基が明確に区別できた。それに対し、陽イオン交換基として多用されるスルホ基と水はいずれもイオンにOで配位し、イオンと配位O原子間の距離に大きな差はない。このため、両者を明確に区別することは難しい。しかし、スペクトル全体の傾向にはわずかな配位距離の違いが反映されている。そこで、上述の解析法を用いてスルホン酸型陽イオン交換樹脂中の $K^+$ ,  $Rb^+$ と $Sr^{2+}$ の局所構造を解析した。興味深いことに、 $Rb^+$ と $Sr^{2+}$ では水和イオンと水和樹脂中のスペクトルは全く同じであり、これらのイオンは樹脂中でも水和構造を完全に維持していることがわかった。 $Rb^+$ に比べて水和エネルギーの大きな $K^+$ も当然水和構造を保っていると推測したが、実際には乾燥樹脂中のスペクトルの特徴を明確にもっており、一部脱水和してスルホ基に直接結合していることがわかった<sup>4)</sup>。 $K^+$ と $Rb^+$ の水和陽イオン交換樹脂中での模式的な構造を図1に示す。陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂でこのような違いがなぜ生じるのかは現時点では不明であり、解明が必要である。

## 文 献

- 1) M. Harada and T. Okada: *J. Chromatogr. A*, **1085**, 3 (2005)
- 2) T. Okada and M. Harada: *Anal. Chem.*, **76**, 4564 (2004)
- 3) K. Yamanaka, Y. Kameda, Y. Amo, and T. Usuki: *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 11337 (2007)
- 4) M. Harada and T. Okada: *Chem. Commun.* 5182 (2008)



岡田哲男 Tetsuo OKADA

東京工業大学大学院理工学研究科  
[152-8551] 東京都目黒区大岡山2-12-1  
教授, 理学博士。  
専門は分析化学, 分離科学, 溶液化学, 界面化学。