

平成28年度学長裁量経費研究推進支援プロジェクト研究成果報告書

1. 研究の概要

プロジェクト名	バナジウム錯体の形成メカニズムと溶存状態		
プロジェクト期間	平成28年度		
申請代表者 (所属講座等)	宮崎 義信 (理科教育講座)	共同研究者 (所属講座等)	
取組方法・取組実績の概要	<p>報告者は、これまでにホウ酸（バナジウムと同じくルイス酸性を示す）の溶液内反応について、NMR法、紫外可視吸収スペクトル法、DFT計算等の手法を用いて研究し、錯形成メカニズムと溶存状態を解明した。このホウ素研究で用いた研究手法および得られた知見は、バナジウム(V)オキソ酸の溶液内反応（酸解離反応、錯生成反応）の研究にも適用できる。本研究では、ホウ素より複雑なバナジウム錯体の生成メカニズムと溶存状態について、綿密な平衡論的検討を行い、化学量論の確立→錯形成メカニズムの解明→量子化学的アプローチによる溶存構造の解明、といった系統的な知見を積み上げることにより、錯生成反応の全容を解明した。なお、バナジウムの分析化学的検討では、新潟大学の松岡史郎教授（研究協力者）から助言を得た。研究成果は、平成28年7月に開催された化学関連支部合同九州大会、9月に開催された日本分析化学会年会および錯体化学討論会、平成29年3月に開催された日本化学会春季年会において発表した。</p>		
研究成果の概要	<p>DFT計算の結果を詳細に検討したところ、IDA錯体では、N原子上のH原子と同一方向のバナジウムアピカル位に配位空間が確保された歪んだ三方両錐形構造であることが分かった。また、H原子をアセトアミド基 $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ で置換したアセトアミドイミノ二酢酸(ADA)について検討したところ、NTAやHIDAと同様に、非常に安定な八面体形錯体 $(\text{NAcOAcO} \text{AcN})_{\text{OCT}}$ を生成することが分かった。これらの結果より、「IDA類縁体は八面体形錯体を形成しやすい配位子である」ことが明確となった。また、N原子、$-\text{CH}_2\text{COO}^-$、$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を有する配位子から生成する錯体：Bicine系の低pHにおいて生成する錯体、HIDA系の高pHにおいて生成する錯体およびTricine系の低pHにおいて生成する錯体、について詳細に検討したところ、いずれも三方両錐形錯体 $(\text{NAcOEtO})_{\text{BP}}$ であることが分かった。紫外吸収スペクトル法および^{51}V NMR法を用いて、バナジウム(V)オキソ酸-Bicine、Tricine錯生成系の熱力学的検討を行ったところ、Tricine錯体の安定度がBicine錯体より約26倍も高いことが分かった。一方、エンタルピー変化はBicine系とTricine系でほぼ等しく、Tricine系の安定度の増大は、エントロピーによる寄与であることが分かった。このエントロピーによる寄与は、Tricine中の$-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$基のバナジウムに結合していない2個の$-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$部分のC-C結合を軸とした回転の自由度が錯生成により高くなるためであると結論した。さらに、予測した錯体構造に対して、DFT法によるNMR化学シフト計算を行ったところ、^{13}C NMR化学シフトの計算値が観測値と一致した。種々の配位子の錯生成反応について、今後、さらに熱力学的検討を進めていく必要がある。</p>		
外部資金獲得申請及び研究成果の公表方法等について〔 <input type="checkbox"/> （該当事項）にチェック願います。〕			
外部資金獲得申請（予定）	<input checked="" type="checkbox"/> 科学研究費補助金 <input type="checkbox"/> 受託研究費 <input type="checkbox"/> その他 ()	研究成果の公表方法（予定）	<input checked="" type="checkbox"/> 学会（ <input checked="" type="checkbox"/> 国内・国外）：4件 <input checked="" type="checkbox"/> 新聞・図書・ <input checked="" type="checkbox"/> 雑誌論文等：投稿論文準備中 <input type="checkbox"/> その他：