

平成27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(V)オキソ酸の溶液内反応の化学		
プロジェクト期間	平成27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>窒素原子、アルコール性水酸基、カルボキシ基を有する配位子とバナジウム(V)オキソ酸の溶液内反応について、NMR法、電位差滴定法、DFT計算により検討した。NMR測定には、平成19年3月、連携融合事業（概算要求プロジェクト）において本学に導入した核磁気共鳴装置を使用した。クーラーパイプ（冷却装置）を導入し、恒温槽と組み合わせて温度を精密にコントロールし、電位差滴定実験を行った。DFT計算には、本学でサイトライセンスを有する量子科学計算ソフトウェア Gaussian09 を使用した。まず、半年をめどにバナジウム(V)オキソ酸と種々の配位子（アミノポリアルコール類、アミノポリカルボン酸類）の錯体形成反応を平衡論的に研究し、錯生成メカニズムと生成錯体の構造を解明した。DFT計算によるバナジウム(V)錯体の構造解析では、計算理論・手法に関して都城工業高等専門学校の藤森崇夫講師（研究協力者）から助言を得た。また、バナジウムの分析化学的検討においては、新潟大学の松岡史郎教授（研究協力者）から助言を得た。研究成果の中間報告として、平成27年9月に開催された日本分析化学会年会において発表した。さらに、得られた成果の一部を平成27年10月に開催された日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会および平成28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>バナジウム(V)オキソ酸は、リン酸と同様に四面体形構造をとり、類似の酸解離をする。一方、錯生成反応においてはリン酸とは異なり、水溶液中で容易に五配位や六配位の錯体を形成する。種々の配位子に対するバナジウム錯体の溶存構造が報告されているが、その構造の多くは明確な反応モデル・メカニズムに基づいたものではない。どのような配位子において五配位錯体または六配位錯体を生成するのか？どのような配位子において1:2錯体を生成するのか？明確になっていない。本プロジェクト研究において、バナジウム(V)オキソ酸の錯生成メカニズムと配位形態を系統的に解明した。</p> <p>検討した配位子は、DEA類縁体：$\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$およびIDA類縁体：$\text{RN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$（Rは、H、$\text{CH}_3$、$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$、$\text{CH}_2\text{COOH}$など）である。$^{51}\text{V}$NMR法により錯生成反応の平衡解析を行い、錯生成メカニズムを解明した。さらに、^{51}Vおよび^{13}CNMR法により生成錯体の構造を決定した。同時に、DFT計算により錯体構造の最適化を行った。その結果、配位子の特徴と生成錯体の構造・安定度には明確な相関関係があることが分かった。ジエタノールアミン（DEA）のバナジウム(V)錯体は、組成1:1の三方両錐形構造である。同様に、イミノ二酢酸（IDA）のバナジウム(V)錯体も組成1:1の三方両錐形構造であった。しかし、IDA類縁体であるニトリロ三酢酸（NTA）の1:1錯体は、非常に安定な八面体形構造であることが分かった。このような系統的な検討により、DEA類縁体は三方両錐形錯体を形成しやすい配位子（三方両錐形志向性配位子）、IDA類縁体は八面体形錯体を形成しやすい配位子（八面体形志向性配位子）であることが分かった。</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）にチェック方願います。〕			
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）：詳細は本文中に記載 <input checked="" type="checkbox"/> 新聞・図書・雑誌論文等：（国際誌へ投稿予定） <input type="checkbox"/> その他：