

## 2. 研究の詳細

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)	

### ① 研究の目的

バナジウムは、特殊鋼、触媒、顔料、着色剤の原料として用いられ、国内需要量は年間約6千トンと推定されている。しかし、日本の国内資源は乏しく、海外からの輸入に頼っている。さらに、地表から採掘可能なバナジウム資源は世界的に遍在し、供給が不安定であるため、安全保障上、その安定確保が懸念されている。現在、バナジウムは国家備蓄対象鉱種に指定され、国内消費量の6か月分が備蓄されている。

日本を囲む海には、濃度は低いが数多くの有用な資源が溶存している。海水は膨大であるので、低濃度であっても溶存量は無尽蔵である。海水中のバナジウムは、約2 µg/Lと低濃度であるが、黒潮に乗って絶えず日本近海へ運ばれてくる未開拓の資源である。これまでに海水からのバナジウム採取を目的とした吸着剤の開発・吸着プロセスの開発が行われた。例えば、宮井らは、含水酸化チタンや水酸化酸化マンガンなどの無機化合物に対するバナジウムの吸着特性について研究した[1]。須郷らは、海水中のウラン捕集剤として開発したアミドオキシム基を有する吸着剤がバナジウム吸着にも有効であることを示した[2]。しかし、これらの研究のほとんどが試行錯誤的な開発研究であり、その吸着メカニズムや吸着剤とバナジウムとの相互作用を系統的に解明するような研究は行われていない。

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。これまでに、種々のバナジウム(V)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。報告者らは、反応モデル・メカニズムに基づいて、ジエタノールアミン(DEA)とバナジウム(V)オキソ酸との間で生成する錯体が、組成1:1の三方両錐形五配位構造であると結論した[3]。一方、窒素原子、アルコール性水酸基、カルボキシ基からなる配位子では、1:1錯体に加えて1:2錯体が生成することを明らかにした[4]。それではどのような配位子において六配位の1:1錯体を生成するのだろうか？また、どのような特徴を持つ配位子が1:2錯体を生成し、その配位形態・構造はどのようなになっているのだろうか？これらはまだ解明されていない。本研究の目的は、バナジウム(V)-アミノポリアルコール類、バナジウム(V)-アミノポリカルボン酸類の溶液内反応について系統的に検討し、詳細な錯生成メカニズムと錯体の配位形態・構造を解明することである。

### ② 研究の内容

一連の配位子（アミノポリアルコール類およびアミノポリカルボン酸類）とバナジウム(V)オキソ酸との間の錯生成反応を系統的に研究し、その生成メカニズムと生成錯体の結合構造・配位形態の全容を解明する。検討した配位子： DEA 類縁体： $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

DEA (R = H)、TEA (R =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )、Bicine (R =  $\text{CH}_2\text{COOH}$ )

IDA 類縁体： $\text{RN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$

IDA (R = H)、HIDA (R =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )、NTA (R =  $\text{CH}_2\text{COOH}$ )

特に重点的に取り組んだ課題は、どのような配位子が六配位錯体を生成するのか？どのような特徴を持つ配位子が1:2錯体を生成し、その配位形態・構造はどのようなになっているのか？である。

### ③ 研究の方法・進め方・実施体制

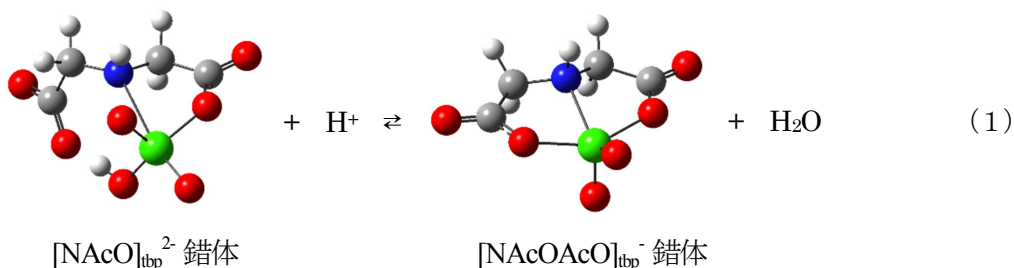
報告者はこれまでに、NMR 法などの分光学的手法、電位差滴定法などの電気化学的手法および量子化学計算を用いて、ホウ酸と種々のポリオールとの錯生成反応、ポリオール系吸着剤に対するホウ素の吸着メカニズムを解明した。これらの研究手法は、バナジウム(V)オキシ酸の溶液内反応の研究（本研究）に対しても適用可能である。まず、半年をめどにバナジウム(V)オキシ酸と種々の配位子（アミノポリアルコール類、アミノポリカルボン酸類）の錯体形成反応を NMR 法および電位差滴定法を用いて平衡論的に検討し、錯生成メカニズムと錯体構造の解明に取り組んだ。同時に、DFT 計算により錯体構造の最適化を行った。

なお、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。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。

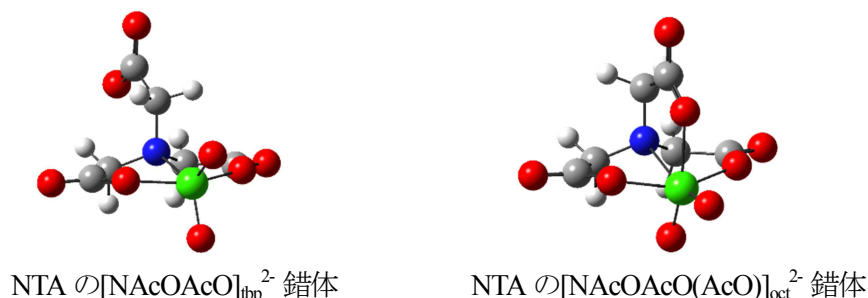
本プロジェクト研究は、基本的には報告者による単独研究であるが、DFT 計算を用いたバナジウム(V)錯体の構造解析では、計算理論および手法に関して都城工業高等専門学校 藤森崇夫 講師（研究協力者）から助言を得た。また、バナジウムの分析化学的検討においては、新潟大学の松岡史郎 教授（研究協力者）から助言を得た。

### ④ 平成 27 年度実施による研究成果

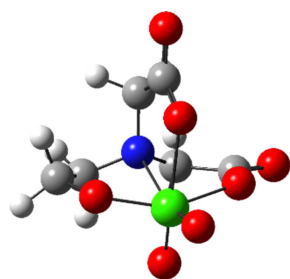
$^{51}\text{V}$  NMR 法および DFT 計算の結果から、バナジウム(V)-イミノ二酢酸(IDA)系では、一般的に認識されている窒素原子と 2 個のカルボキシ基で結合した三方両錐形の 1:1 錯体  $[\text{NAcOAcO}]_{\text{tp}}^{-2}$  に加えて、窒素原子と 1 個のカルボキシ基で結合した同じく三方両錐形の  $[\text{NAcO}]_{\text{tp}}^{-2}$  錯体が生成することを初めて明らかにした。これらの錯体間には、水素イオンの関与する脱水結合生成⇌加水結合切断の反応が起こり、平衡状態にある（化学平衡式（1））。なお、（1）式に示した錯体の構造は、DFT 計算により最適化された最安定構造である。



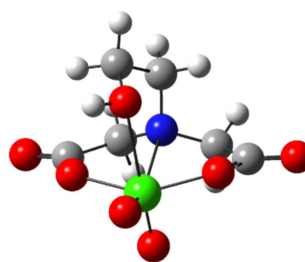
ニトリロ三酢酸(NTA)では、非常に安定な 1:1 錯体が生成した。この錯体の構造として、以下に示す 2 つが考えられる。一方は、IDA において生成した、窒素原子と 2 個のカルボキシ基で結合した三方両錐形  $[\text{NAcOAcO}]_{\text{tp}}^{-2}$  錯体、他方は、窒素原子と 3 個のカルボキシ基で結合した八面体形  $[\text{NAcOAcO}(\text{AcO})]_{\text{oct}}^{-2}$  錯体である。 $^{51}\text{V}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR 法および DFT 計算による検討の結果、NTA において生成する錯体は、八面体形  $[\text{NAcOAcO}(\text{AcO})]_{\text{oct}}^{-2}$  錯体であることが分かった。なお、IDA 系で確認された  $[\text{NAcO}]_{\text{tp}}^{-2}$  錯体は、NTA 系では、 $[\text{NAcOAcO}(\text{AcO})]_{\text{oct}}^{-2}$  錯体に比べて安定度が低いためほとんど生成しなかった。



さらに、HIDA でも、窒素原子、2 個のカルボキシ基、アルコール性水酸基で結合した二種類の安定な八面体形錯体 $[\text{NEtOAcO}(\text{AcO})]_{\text{oct}}^{2-}$  および $[\text{NAcOAcO}(\text{EtOH})]_{\text{oct}}^{-}$  を生成することが分かった。

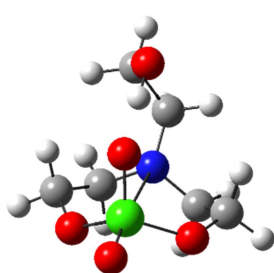


HIDA の $[\text{NAcOEtO}(\text{AcO})]_{\text{oct}}^{2-}$  錯体

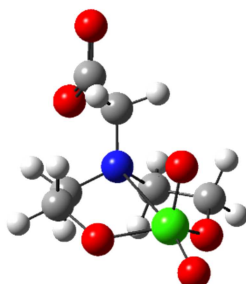


HIDA の $[\text{NAcOAcO}(\text{EtOH})]_{\text{oct}}^{-}$  錯体

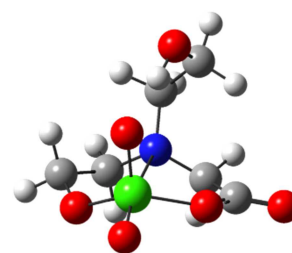
一方、トリエタノールアミン(TEA)では、窒素原子と 2 個のアルコール性水酸基で結合した三方両錐形の $[\text{NEtOEtO}]_{\text{tbp}}^{-}$  錯体は生成するが、八面体形の $[\text{NEtOEtO}(\text{EtOH})]_{\text{oct}}^{-}$  錯体は生成しなかった。同様に、Bicine でも、三方両錐形の $[\text{NEtOEtO}]_{\text{tbp}}^{2-}$  錯体、 $[\text{NAcOEtO}]_{\text{tbp}}^{-}$  錯体は生成するが、八面体形の $[\text{NEtOEtO}(\text{AcO})]_{\text{oct}}^{2-}$  錯体および $[\text{NAcOEtO}(\text{EtOH})]_{\text{oct}}^{-}$  錯体は生成しなかった。



TEA の $[\text{NEtOEtO}]_{\text{tbp}}^{-}$  錯体



Bicine の $[\text{NEtOEtO}]_{\text{tbp}}^{2-}$  錯体



Bicine の $[\text{NAcOEtO}]_{\text{tbp}}^{-}$  錯体

IDA において生成する三方両錐形の $[\text{NAcOAcO}]_{\text{tbp}}^{-}$  錯体では、化学平衡式(1)で示された構造から分かる通り、窒素原子上の 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ている。この窒素原子上の H 原子を $-\text{CH}_2\text{COOH}$  や $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  などの官能基で置き換えれば、これらが容易にバナジウムに配位して八面体形構造をとることが可能である。

以上のような一連の配位子の錯生成反応を検討することにより、配位子の特徴と生成錯体の構造・安定度に明確な相関関係があることが分かった。DEA との間で生成するバナジウム(V)錯体は、組成 1 : 1 の三方両錐形構造であった。同様に、IDA との間で生成するバナジウム(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 NTA や HIDA で生成する 1 : 1 錯体は安定な八面体形構造であった。すなわち、「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。

#### ⑤ 今後の予想される成果・研究の今後の展望

本研究において、バナジウム(V)オキソ酸と強く相互作用する配位子の構造特性を分子論的に解明することができた。このような情報を積み上げていくことにより、バナジウムを選択的に吸着する吸着剤を開発するための指導原理を構築することができる。さらに、その指導原理により、海水やその他の対象試料に応じた、より効率

的な吸着剤の開発、吸着プロセスの開発が可能となる。また、バナジウム(V)オキシ酸の溶液内反応を包括的に理解することにより、他のオキシ酸、例えば、モリブデン、タングステン、アンチモンなど、社会的ニーズの高い有用稀少元素(国家備蓄対象鉱種)に対する高選択性吸着剤開発の指導原理構築へと発展させることができると考えている。

学術的な基礎研究という点では、どのような配位子において1:2錯体が生成し、その配位形態・構造がどのようになっているのか?まだ十分に解明することはできなかった。今後は、バナジウム(V)-アミノアルコール-アミノカルボン酸三元系の溶液内反応について系統的に研究し、その詳細な錯生成メカニズムと三元錯体の配位形態・構造を解明する必要がある。

一方、本プロジェクト研究の成果は、本学学生の教育や現職理科教員の研修へ還元することができる。例えば、中等教育教員養成課程理科専攻3年生および4年生の学生実験授業(物理化学実験、化学機器実験)において、以下の実験プログラムを実施できると考えている。

- ・ NMR 現象の理解と NMR 法による溶液内反応の平衡論的検討について
- ・ バナジウム(V)オキシ酸の電離平衡解析に関する NMR 実験
- ・ バナジウム(V)オキシ酸の錯生成反応の平衡解析に関する NMR 実験
- ・ 溶存バナジウム(V)化学種の構造解析に関する NMR 実験
- ・ 量子化学計算によるバナジウム錯体の構造最適化

また、本プロジェクト研究の成果を紹介する核磁気共鳴装置見学会をオープンキャンパス等(高校生およびその保護者を対象)において実施することも可能である。



核磁気共鳴(NMR)装置

## ⑥ 主な学会発表及び論文等

本プロジェクト研究に関する学会発表は以下の通りである。

- ・ 日本分析化学会第64年会、平成27年9月、九州大学、研究成果の中間報告として発表
  - ・ 2015年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会、平成27年10月、金沢工業大学、研究成果の一部を発表
  - ・ 日本化学会第96春季年会、平成28年3月、同志社大学、研究成果の一部を発表
  - ・ 日本分析化学会第65年会、平成28年9月(予定)、北海道大学、最終的な研究成果を発表する予定
- さらに、追加の検討を行ったうえで、最終的な成果を論文として国際誌に投稿する予定である。

## 参考文献

- 1 宮井芳孝、大井健太、加藤俊作、日本海水学会誌、1982年、第36巻、240-244頁;1985年、第38巻、300-305頁
- 2 T. Suzuki, K. Saito, T. Sugo, H. Ogura and K. Oguma, *Analytical Sciences*, 2000, **16**, 429-432.
- 3 Y. Miyazaki, S. Matsuoka, Y. Miura, H. Sakashita and K. Yoshimura, *Polyhedron*, 2005, **24**, 985-994.
- 4 Y. Miyazaki, unpublished data.