

平成29年度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 | ホウ素およびバナジウムの溶液内反応の熱力学 | | |
| プロジェクト期間 | 平成29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、オキソ酸の錯生成反応について、化学量論の確立→量子科学的アプローチによる溶存構造の決定→錯形成メカニズムの解明、といった綿密な平衡論的・構造化学的検討によって得られる知見を積み上げていくことにより、その全容を明らかにしてきた。本研究では、ホウ酸およびバナジウムオキソ酸の溶液内反応の熱力学的検討を行った。バナジウムについては、研究の長期的展望に立って、熱力学的研究手法の確立に重点を置いた。ホウ素については、研究手法の確立に加えて、錯体生成の熱力学の解明、ホウ素選択性吸着剤開発の指導原理構築に取り組んだ。なお、ホウ素および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。研究成果は、平成29年7月に開催された化学関連支部合同九州大会、平成30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>ホウ素が架橋デキストランに吸着されることが1979年に報告された。ホウ素の吸着力は、pHの上昇とともに増加するが、pH 10付近で最大となり、さらに高いpHでは減少する。また、ホウ素濃度の低下とともに吸着力は増加する。ホウ素の吸着挙動についてはこのように報告されているが、その特異な挙動の発現メカニズム、ホウ素吸着サイト、吸着化学種の構造については不明であった。本研究において、ホウ酸陰イオンと架橋デキストランとの錯生成反応を考慮し、Gibbs-Donnan理論からゲル中のホウ酸の酸解離定数と水素イオン濃度の比を推定することにより、特異なホウ素の吸着挙動を再現することに成功した。このシミュレーション結果、モノマーアナログ配位子とホウ素との錯生成能、およびホウ素吸着能の温度依存性から得られた熱力学パラメータの結果から、ホウ素の吸着サイトは、架橋デキストランの主要構成単位であるグルコピラノシドではなく、デキストランC1末端由来のグルコン酸残基と架橋剤（エピクロロヒドリン）が意図しない形で反応してできたグリセロール残基であることが分かった。さらに、主なホウ素吸着化学種は、五員環モノキレート錯体、五員環六員環ビスキレート錯体および五員環ビスキレート錯体であることが分かった。ホウ素吸着の熱力学およびモノマーアナログ配位子との溶液内反応の熱力学を系統的・包括的に解明し、これらの情報をもとに、ホウ素選択性吸着剤開発のための指導原理を構築した。一方、バナジウムオキソ酸と窒素・酸素含有多座配位子の錯生成反応については、⁵¹V NMR法または紫外可視吸収スペクトル法とグラウン法による水素イオン濃度の測定を併用することにより、熱力学的検討を可能にする研究手法を確立することができた。</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（ <u>国内</u> ）・国外）：2件 <input checked="" type="checkbox"/> 新聞・図書・雑誌論文等：学術誌に投稿予定 <input type="checkbox"/> その他： |