

2. 研究の詳細

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)	

① 研究の目的

ホウ素は動植物にとって必須元素であるが、許容範囲が狭く、過剰に摂取すると毒性を示す。人に対しては、腹痛、下痢、吐き気、嘔吐などの健康被害を引き起こす場合がある。世界保健機関 (WHO) は、飲料水中のホウ素濃度 (健康基準の指針値) を 2.4 ppm 以下に設定している[1]。日本では、ホウ素の環境水質基準は 1.0 ppm、排水中の濃度は 10 ppm 未満 (海域では 230 ppm 未満) に設定されている。ホウ素は、ガラス、セラミックス、洗剤の製造など、様々な製品の原料として用いられている。このため、これらを製造する工場の排水にはかなりの濃度のホウ素が含まれている場合がある。安定した水資源を確保するため、福岡市は平成 17 年から日本最大の海水淡水化プラントを稼働している。このプラントでは、逆浸透膜ろ過法により海水を真水に変換している。しかし、この方法で処理された水には環境水質基準を超えるホウ素が含まれており (海水中のホウ素 (約 4.8 ppm) が逆浸透膜ろ過法では除去されないため)、そのままでは上水として用いることはできない。ホウ素の同位体には天然に ^{10}B と ^{11}B の二種類が存在し、 ^{11}B は約 80 % を占める。 ^{10}B は中性子吸収材として使用されており、 ^{10}B の濃縮は、ホウ素中性子捕捉療法 (放射線によるがん治療法) に用いられる治療薬の開発・製造のために強く求められている[2]。このような状況を受けて、ホウ素を効率良く簡便に吸着・除去する技術、同位体を分離する技術の必要性が高まっている。本研究では、様々な目的に適したホウ素選択性吸着剤の開発を可能にする指導原理を構築するため、ホウ酸の溶液内反応を系統的・包括的に研究した。また、バナジウムオキソ酸はホウ酸と同様に、ルイス酸として作用し、酸解離反応・錯生成反応に伴って配位形態を変化させる。この配位形態変化を熱力学的に解明する取り組みは、これまであまり行われておらず、オキソ酸の化学を統一的に理解するうえで大変意義のあることである。そこで、ホウ酸とともにバナジウム(V)オキソ酸の溶液内反応 (酸解離反応・錯生成反応) の解明にも取り組んだ。

② 研究の内容

環境水 (公共用水および地下水) 中のホウ素はホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ の化学形態で存在する。ホウ酸中のホウ素は、 sp^2 混成軌道を取り、 $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ 角 120° の平面三角形である。アルカリ性溶液中では水酸化物イオンの電子対を受容して、 sp^3 混成軌道からなる正四面体形のホウ酸陰イオン $\text{B}(\text{OH})_4^-$ となる。すなわち、ホウ酸はルイス酸として作用し、酸解離に伴って配位形態を変化させる。このホウ酸陰イオンは、中性ポリオール (アルコール性水酸基を多数有する化合物) と脱水縮合して五員環または六員環のキレート錯体を形成する。この性質を利用したポリオール系ホウ素選択性吸着剤が開発され、工業排水、灌漑用水中のホウ素の除去に使用されている[3]。セファデックスは、 α -(1,6)-グルカンの基本単位とするデキストランをエピクロロヒドリンで架橋したゲルである[4]。その架橋度は、デキストランの分子量と濃度、架橋剤であるエピクロロヒドリンの量を変えることによって調整することができる。骨格に多数の水酸基を有することから、特別な官能基を導入しなくても、ホウ素を選択的に吸着することができる[5]。ホウ素のセファデックスに対する吸着力は、pH の上昇 (ホウ酸陰イオンの濃度フラクションの増加) とともに増加するが、pH が 10 より高くなると減少する。また、ホウ素濃度

の低下とともに吸着力は増加する。ホウ酸/ホウ酸陰イオン溶液と平衡にあるセファデックスの ^{11}B NMR スペクトルより、ホウ素の吸着はゲル骨格との錯体生成によるものであることがわかっている（報告者の以前の研究[6]）。しかし、ホウ素の吸着能が高 pH において減少し、ホウ素濃度の低下とともに高くなる原因、ゲルマトリックスのホウ素結合サイト、ホウ素吸着化学種の詳細な構造については不明であった。そこで本研究では、架橋度の異なるデキストランゲルとホウ酸陰イオンとの相互作用を吸着平衡実験、NMR 法を用いて研究した。同時に、架橋デキストランの主要構成成分と類似の構造をもつ α -メチル-D-グルコピラノシドおよびデキストラン C1 末端由来のカルボン酸部位と類似した構造をもつグルコン酸とホウ素との錯生成反応（モノマーアナログ配位子とホウ素との錯生成反応）を NMR 法、電位差滴定法、量子科学計算を用いて熱力学的・構造化学的に検討した。得られた情報をもとにホウ素選択性吸着剤開発の指導原理を構築した。

また、ホウ酸と同様に、バナジウムオキシ酸も水溶液中でルイス酸として働き、配位子の電子対を受け取って四配位から五配位または六配位へと変化する。ルイス酸性を示す種々のオキシ酸の溶液内反応を統一的に理解するため、バナジウムオキシ酸と窒素・酸素含有多座配位子との錯生成反応について、NMR 法、紫外可視吸収スペクトル法、電位差滴定法、量子科学計算を用いて熱力学的・構造化学的に検討することとした。研究の長期的展望に立って、本研究ではまず、バナジウムの溶液内反応に対する熱力学的研究手法の確立に重点を置いた。

③ 研究の方法・進め方

報告者は、これまでホウ酸およびバナジウムオキシ酸の溶液内反応について、NMR 法、紫外可視吸収スペクトル法、電位差滴定法を用いて平衡論的に研究した。また、量子科学計算を用いて錯体の溶存構造の検討を行った[7, 8]。すなわち、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り得られた知見を積み上げることにより、錯生成反応の全容を明らかにしてきた。本研究では、さらに、熱力学的検討を可能にする研究手法を確立し、この手法を用いて錯体生成の熱力学を詳細に解明し、ホウ素選択性吸着剤開発の指導原理を構築した。

なお、NMR 測定には、平成19年3月、連携融合事業「学校現場が求める実験・観察・実習及び技術の体験型実践教科プログラムの開発」（概算要求プロジェクト）において導入した日本電子社製核磁気共鳴装置 JNM ECX-400 を使用した。量子科学計算には、本学でサイトライセンスを有する電子構造計算プログラム Gaussian09 を使用した。また、電位差滴定、紫外可視吸収スペクトル測定には、それぞれ、京都電子工業社製自動電位差滴定装置 AT-510（平成16年4月導入）およびアジレント・テクノロジー社製ダイオードアレイ式分光光度計 Agilent 8453（平成16年4月導入）を使用した。

④ 実施体制

本プロジェクトは、基本的に報告者による単独研究であるが、ホウ素およびバナジウムの分析化学的検討において、新潟大学の松岡史郎教授（研究協力者）から助言を得た。

⑤ 平成29年度実施による研究成果

ホウ素が架橋デキストランに吸着されることは、1979年に初めて報告された[5]。ホウ素吸着能は、pHの上昇とともに大きくなる。つまり、ホウ酸陰イオンの濃度フラクションの増加とともに吸着力は増加する。しかし、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。

架橋デキストランに対するホウ素吸着について、ホウ酸陰イオンとデキストラン骨格との錯生成反応：



$$\beta_{\text{app}} = [\overline{\text{Complex}}]/([\overline{\text{B(OH)}_4^-}][\overline{\text{BS}}]) \quad (2)$$

を考慮し、Gibbs-Donnan 理論から得られる式：

$$\log(\overline{K_a}/[\overline{\text{H}^+}]) = k \cdot \log(K_a/[\text{H}^+]) + d \quad (k, d: \text{constant}) \quad (3)$$

を用いて、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、分配係数 K_d ：

$$K_d = ([\overline{\text{B(OH)}_3}] + [\overline{\text{B(OH)}_4^-}] + [\overline{\text{Complex}}])/([\text{B(OH)}_3] + [\text{B(OH)}_4^-]) \quad (4)$$

$$= r(1 + \overline{K_a}/[\overline{\text{H}^+}] + \beta_{\text{app}}[\overline{\text{BS}}]\overline{K_a}/[\overline{\text{H}^+}])/(1 + K_a/[\text{H}^+]) \quad (5)$$

$$r = [\overline{\text{B(OH)}_3}]/[\text{B(OH)}_3] \quad (6)$$

を計算により再現することに成功した (Fig. 1)。

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。また、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・包括的に解明することができた。これにより配位子の性質と錯体の配位構造の関係が明確となり、未知の配位子との間で生成する錯体の生成メカニズムと配位構造を予測することが

とができるようになった。さらに、ホウ素選択性吸着剤開発の指導原理 (デキストラン分子量・濃度、架橋剤量の制御による目的に応じたホウ素選択性吸着剤開発の指導原理) を構築することができた。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、 ^{51}V NMR 法または紫外可視吸収スペクトル法とグラン法による水素イオン濃度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

Table 1. Thermodynamic parameters for the complexation of vanadate with Bicine: $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{CH}_2\text{COO}^-)$



できた。Bicine (窒素・酸素含有多座配位子) とバナジウムの錯生成反応に対して得られた熱力学パラメータを Table 1 に示す。

$\log \beta$ (at 298 K)	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
2.32 ± 0.01	-33 ± 1	-66 ± 4

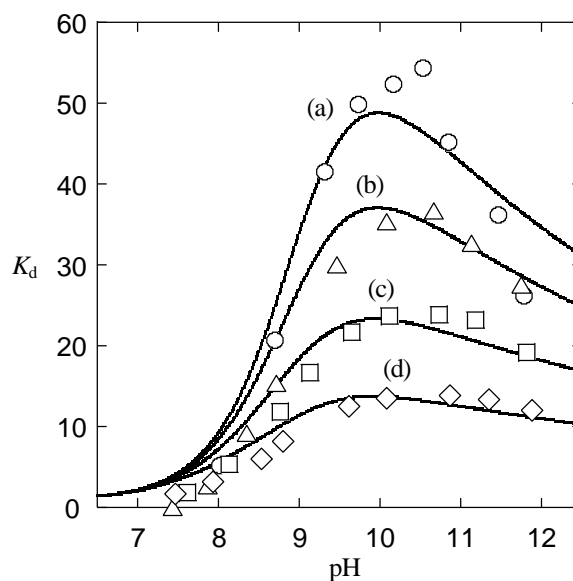


Fig. 1. The pH dependent adsorption of boric acid/borate ion in 0.1 mol dm^{-3} NaCl solutions onto Sephadex G-25 at different boron concentrations. The initial boron concentrations are (a) 0.278, (b) 0.555, (c) 1.11 and (d) 2.22 mmol dm^{-3} . The points refer to the experimental results, while the solid lines are calculated values.

⑥ 今後の予想される成果（学問的効果、社会的効果及び改善点・改善効果）

本研究により、ホウ素選択性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た。使用目的に応じたホウ素吸着剤を開発する際に、試行錯誤的な開発手法から脱却し、合理的な指導原理に基づいた効率的な検討が可能となった。今後は、高機能ホウ素吸着剤・分離剤の開発とその応用が活発に進められていくであろう。さらに、本研究で確立された研究手法は、ホウ素やバナジウム以外のオキソ酸の溶液内反応の解明に適用されていくであろう。ヒ素やセレンなどの有害元素、アンチモン、タングステン、モリブデンなどの希少元素・有用元素のオキソ酸に対する高選択性吸着剤開発へと発展していくことが期待される。

⑦ 研究の今後の展望

今後は、本研究において確立した研究手法を用いて、バナジウムオキソ酸の錯生成反応を熱力学的に検討し、ホウ素よりさらに混沌としたバナジウムの溶液内反応の熱力学を系統的・包括的に解明する予定である。本研究の教育への還元という点では、研究成果を取り入れた学生実験プログラム・現職教員研修プログラムの開発とその実践へと展開していくつもりである。

⑧ 主な学会発表及び論文等

本プロジェクト研究の成果を、以下の通り、学会にて発表した。

- ・第53回化学関連支部合同九州大会，平成29年7月1日，北九州国際会議場，研究成果の中間報告
「バナジウム(V)オキソ酸と窒素・酸素含有多座配位子の錯生成反応」
- ・日本化学会第98春季年会，平成30年3月20～23日，日本大学，最終的な研究成果の報告
「Interaction of boric acid and phenylboronic acid with cross-linked dextran gel matrix」

さらに、研究成果を取りまとめ、投稿論文を執筆し、学術専門誌に投稿する。

参考文献

- [1] WHO, Boron in drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2009, WHO/HSE/WSH/09.01/2.
- [2] R. L. Moss, Appl. Radiat. Isot. 88 (2014) 2-11.
- [3] R. Kunin, A. F. Preuss, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 3 (1964) 304-306.
- [4] L. Holmberg, Doctoral Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, 1983.
- [5] K. Yoshimura, R. Kariya, T. Tarutani, Anal. Chim. Acta 109 (1979) 115-121.
- [6] K. Yoshimura, Y. Miyazaki, F. Ota, S. Matsuoka, H. Sakashita, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94 (1998) 683-689.
- [7] Y. Miyazaki, T. Fujimori, H. Okita, T. Hirano, K. Yoshimura, Dalton Transactions 42 (2013) 10473-10486.
- [8] Y. Miyazaki, S. Matsuoka, T. Fujimori, Y. Kai, K. Yoshimura, Polyhedron 134 (2017) 79-87.