

## 平成30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	窒素・酸素含有多座配位子とバナジウムの錯生成の熱力学		
プロジェクト期間	平成30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、NMR法、紫外可視吸収スペクトル法、電位差滴定法、量子化学計算などの実験手法を駆使して、物質の化学的性質発現の本質を解明することを目指している。本プロジェクトでは、バナジウム(V)と窒素・酸素含有多座配位子との錯生成反応の熱力学を検討した。量子化学計算と<sup>13</sup>CNMR法により錯体の溶存構造を決定した。バナジウムの酸解離反応の温度依存性については、電位差滴定法では解析において重大な影響を与える副反応(バナジウム十量体の生成)が起こるため、吸光光度法とグラン法による水素イオン濃度測定を組み合わせた実験手法を用いて解明した。さらに、バナジウムと窒素・酸素含有多座配位子の錯生成反応については、同様に、副反応による重大な影響を回避するため、<sup>51</sup>V NMR法とグラン法による水素イオン濃度測定により解明し、その熱力学パラメータを決定した。このようにして得られた情報をもとにバナジウム吸着剤の官能基として有望な配位子を提案し、吸着剤開発の指導原理を構築した。研究成果は、平成30年9月に開催された日本分析化学会第67年会において発表した。さらに、平成31年5月に開催される第79回日本分析化学会討論会において発表する予定である。</p>		
研究成果の概要	<p>DEAおよびBisTrisとバナジウムとの錯生成反応では、いずれも、バナジウムに窒素原子で配位し、2個のアルコール性水酸基で脱水縮合した五配位三方両錐形錯体(NEtOEtO)<sub>2</sub>V<sup>+</sup>または(NEtOMeO)<sub>2</sub>V<sup>+</sup>を生成した。これらの錯生成反応は発熱であり、エンタルピー的寄与により進行した。一方、これらの配位子のようにアルコール性水酸基で脱水縮合する錯生成反応は、エントロピー的には不利であることが分かった。</p> <p>IDAとバナジウムとの錯生成反応では、バナジウムに窒素原子で配位し、2個のカルボキシ基で脱水縮合した五配位三方両錐形錯体(NAcOAcO)<sub>2</sub>V<sup>+</sup>を生成した。この錯生成反応も発熱であり、エンタルピー的寄与により進行した。また、カルボキシ基で脱水縮合する錯生成反応は、アルコール性水酸基で脱水縮合する場合とは異なり、エントロピー的にも有利に働くことが分かった。さらに、バナジウム-IDA錯体では、窒素原子上の水素原子と同一方向のバナジウムアピカル位に、配位に好都合な空間が確保されているため、窒素原子上の水素原子をバナジウムに配位可能な官能基で置換した配位子、例えば、CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>で置換したNTAでは、この官能基が容易にバナジウムに配位することが分かった。NTAは、この追加の結合により、非常に安定な六配位八面体形錯体(NAcOAcO AcO)<sub>2</sub>V<sup>+</sup>を生成し、反応はより大きな発熱の値を示した。一方、DEAの窒素原子上の水素原子をCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>で置換したBicineでは、このカルボキシ基がバナジウムに配位することはなかった。</p> <p>以上のように、NTAとバナジウムの錯生成反応はエンタルピー的にもエントロピー的にも有利であり、非常に安定な六配位八面体形錯体を生成することが分かった。同様の傾向は、NTA以外のイミノ二酢酸型四座配位子、HIDAおよびADAにおいても確認された。このタイプの配位子はバナジウム吸着剤の官能基として、熱力学的・構造化学的に有望であることが示された。</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 (国内・国外) : 2件 (予定1件を含む) <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 :