

## 2. 研究の詳細

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)	

### ① 研究の目的

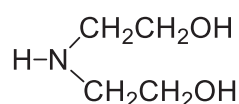
レアメタルは、ハイテク製品やクリーンテクノロジー製品の製造に必要な不可欠な元素である。一般的に、存在量が少なく、技術的・経済的に分離・抽出が困難な場合が多い。また、産出国は世界的に遍在し、その中には政情不安定な国も含まれている。多くの国が経済安全保障上の理由からレアメタルを備蓄している。日本でも非常時に備えて、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステンの7元素について、国家備蓄として42日分、民間備蓄として18日分の合計60日分が確保されている。供給国の経済政策や政情不安によって、将来、入手が困難になることも予想され、レアメタルの安定確保とリサイクル技術の開発が求められている。海水には低濃度ではあるが数多くのレアメタルが溶けている。地球上の水の約97.5%は海水であり、海面は地球表面の約70%を占め、海水量は13.5億km<sup>3</sup>と推定されている。レアメタルの濃度は低いが海水量は膨大であるため、溶存量は無尽蔵である。日本は海に囲まれ、海水は黒潮によって絶えることなく次から次へと日本沿岸に運ばれてくる。レアメタルを海から安価にかつ簡便に獲得できれば、すなわち、日本国内で産出できるようになれば、私たちはより安定した豊かな生活を送ることができるであろう。

バナジウムは、鉄、銅、アルミニウムなどのベースメタルに添加して、合金の強度を高くしたり、錆びにくくしたりするために用いられている。海水中のバナジウム濃度はかなり低く、約0.002ppmである。海水からウランを捕集する目的で開発されたアミドオキシムを官能基とする吸着剤がバナジウムの吸着にも有効であることが報告されている [1]。ただし、この吸着剤のバナジウムに対する選択性は低く、吸着メカニズムも明らかになっていない。海水の塩濃度は約3.5%、pHは約8.3である。海水からバナジウムを採取するためには、このような溶液条件でもバナジウムに高い選択性を示す吸着剤の開発が求められる。しかし、吸着剤開発を目的とする研究のほとんどが試行錯誤的な研究手法によるものであり、吸着メカニズムや吸着剤とバナジウムとの相互作用の本質を解明するような取り組みはほとんど行われていない。

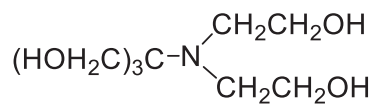
本研究では、バナジウム(V)オキソ酸-窒素・酸素含有多座配位子錯体の生成メカニズムと配位形態を系統的・包括的に解明し、得られた情報をもとにバナジウム吸着剤の官能基として有望な配位子を設計し、吸着剤開発の指導原理を構築する。

### ② 研究の内容

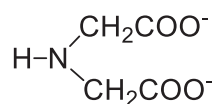
バナジウム選択性配位子はどのような構造を有するのか？安定なバナジウム錯体はどのようなメカニズムで生成するのか？本研究では、安定なバナジウム錯体を生成する窒素・酸素含有多座配位子の構造特性と錯生成反応のメカニズムおよび熱力学特性を明らかにする。さらに、バナジウム選択性吸着剤の官能基として有望な配位子を提案し、吸着剤開発の指導原理を構築する。本研究では、窒素・酸素含有多座配位子として、DEA (Diethanolamine), Bis-Tris (Bis(2-hydroxyethyl)iminotris(hydroxymethyl)methane), IDA (Iminodiacetate), NTA (Nitrirotriacetate) を選択した。



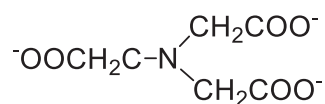
DEA



BisTris



IDA



NTA

### ③ 研究の方法・進め方

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研究手法を駆使して、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。反応の化学量論の確立→量子化学的アプローチによる溶存構造の決定→反応メカニズムの解明、といった綿密な熱力学的・構造化学的検討により得られる知見を積み上げることにより、バナジウムの錯生成反応の全容を解明している。これまでの研究において、バナジウムオキソ酸の溶液内反応の熱力学的検討を可能にする研究手法をほぼ確立し [2]、いくつかのバナジウム錯体の溶存構造を決定した [3,4]。本プロジェクトでは、まず、バナジウムと安定な錯体を生成する窒素・酸素含有多座配位子の構造特性を明らかにするため、錯体の溶存構造を量子化学計算と<sup>13</sup>C NMR法により決定した。また、これらの配位子とバナジウムの酸解離反応の温度依存性を明らかにした。配位子の酸解離反応については、電位差滴定法を用いた。バナジウムの酸解離反応については、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）が起これるため、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。次に、バナジウムと窒素・酸素含有多座配位子の錯生成反応を、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。

### ④ 実施体制

本プロジェクトは、報告者による単独研究であるが、バナジウムの分析化学的検討において、定量法開発のエキスパートである松岡史郎 新潟大学教授（研究協力者）から助力を得た。

### ⑤ 平成30年度実施による研究成果

バナジウムと吸着剤の相互作用を解明するため、キレート樹脂官能基と類似の構造を有する窒素・酸素含有多座配位子とバナジウム(V)オキソ酸の錯生成反応（錯生成のメカニズム・熱力学、錯体の配位形態・溶存構造）を<sup>51</sup>V、<sup>13</sup>C NMR法、吸光光度法、電位差滴定法、量子化学計算を用いて研究した。まず、バナジウムと配位子の酸解離反応の温度依存性について検討した。海水のpHにおいて、バナジウムは $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ と $\text{HVO}_4^{2-}$ の状態が存在する。 $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ の酸解離反応：



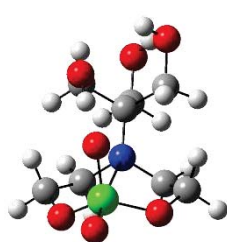
の熱力学パラメータは、吸光光度法と電位差滴定装置を用いたグラン法を併用することにより決定した。配位子 DEA と BisTris の酸解離反応の熱力学パラメータは電位差滴定法（グラン法）により決定した。得られた

結果を Table 1 に示す。酸解離反応の熱力学パラメータが得られたことでバナジウムと配位子との錯生成反応の熱力学的検討が可能となった。

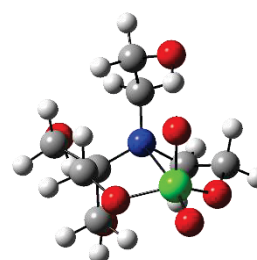
Table 1. Thermodynamic parameters for the acid dissociation of  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ , DEA and BisTris.

	$\text{p}K_a$ (at 298 K)	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{HVO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{VO}_4^-$	$8.40 \pm 0.06$	$13 \pm 4$	$-116 \pm 14$
DEA	$9.19 \pm 0.02$	$43 \pm 2$	$-32 \pm 5$
BisTris	$6.75 \pm 0.02$	$29 \pm 1$	$-33 \pm 4$

窒素原子に 2 個の  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  基と  $-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  基を有する配位子 BisTris について、バナジウムとの錯生成反応を検討した。バナジウム–BisTris では、バナジウム–DEA 錯体のように窒素原子で配位し、2 個の  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  基とバナジウム原子上の水酸基が脱水縮合した  $(\text{NEtOEtO})_{\text{tbp}}^-$  錯体と 2 個の  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  基のうち 1 つと 3 個ある  $-\text{CH}_2\text{OH}$  のうちの 1 つがバナジウム原子上の水酸基と脱水縮合した  $(\text{NEtOMeO})_{\text{tbp}}^-$  錯体の 2 種類が考えられた。量子化学計算により得られたこれらの錯体の最安定構造を以下に示す。



$(\text{NEtOEtO})_{\text{tbp}}^-$  錯体



$(\text{NEtOMeO})_{\text{tbp}}^-$  錯体

$(\text{NEtOEtO})_{\text{tbp}}^-$  錯体と  $(\text{NEtOMeO})_{\text{tbp}}^-$  錯体の全電子エネルギーの差は  $1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  と小さかったため、量子化学計算の結果から錯体の構造を特定することはできなかった。一方、バナジウム–BisTris 溶液 (pH 7.4) の  $^{51}\text{V}$  NMR スペクトルでは、 $-410 \text{ ppm}$  付近にバナジウム–BisTris 錯体によるシグナルが観測された。 $^{51}\text{V}$  NMR シグナル強度より種々の温度で錯体の生成定数  $\beta$  を決定し、その温度依存性から錯生成反応に伴うエンタルピー変化  $\Delta_r H^\circ$ 、エントロピー変化  $\Delta_r S^\circ$  を求めた。Table 2 に BisTris と DEA の  $\log \beta$ 、 $\Delta_r H^\circ$  および  $-\Delta_r S^\circ$  の値を示す。

Table 2. Thermodynamic parameters for the complexation of vanadate with DEA and BisTris.



Ligand	Binding form	$\log \beta$	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_r S^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
DEA	$(\text{NEtOEtO})_{\text{tbp}}^-$	$2.88 \pm 0.04$	$-38 \pm 2$	$21 \pm 2$
BisTris	$(\text{NEtOMeO})_{\text{tbp}}^-$	$4.61 \pm 0.04$	$-58 \pm 5$	$31 \pm 5$

$\log \beta$  and  $-\Delta_r S^\circ$  at 298 K

バナジウム–DEA 錯体と比較すると、バナジウム–BisTris 錯体の生成定数は約 50 倍大きく、エンタルピー変化はより負の大きな値であった。また、バナジウム–BisTris 錯体の  $^{51}\text{V}$  NMR 化学シフトは、 $(\text{NEtOEtO})_{\text{tbp}}^-$

構造であるバナジウム-DEA 錯体の化学シフト-490 ppm と大きく異なっていた。これらの結果より、バナジウム-BisTris 錯体の構造は $(\text{NEtOMeO})_{\text{tbp}}^-$ であると結論した。

DEA および BisTris 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、いずれも、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、 $(\text{NEtOEtO})_{\text{tbp}}^-$ または $(\text{NEtOMeO})_{\text{tbp}}^-$ 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反応が進行した。一方、アルコール性水酸基で脱水縮合する錯体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。

イミノ二酢酸 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 $(\text{NAcOAcO})_{\text{tbp}}^-$ を生成した。決定した熱力学パラメータを Table 3 に示す。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反応が進行した。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 の五配位三方両錐形錯体は、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、 $\text{CH}_2\text{COO}^-$ 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 系の熱力学パラメータを Table 3 に示す。NTA は、 $\text{CH}_2\text{COO}^-$ 基による追加の結合により非常に安定な六配位八面体形錯体 $(\text{NAcOAcO|AcO})_{\text{tbp}}^{2-}$ を生成し、反応はより大きな発熱の値を示した。ここで、 $|\text{AcO}|$ は脱水縮合を伴わずにバナジウムに直接配位したカルボキシ基を示す。一方、DEA の窒素原子上の水素原子を  $\text{CH}_2\text{COO}^-$ 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。

Table 3. Thermodynamic parameters for the complexation of vanadate with IDA and NTA.

$$\text{H}_2\text{VO}_4^- + \text{HL} + \text{H}^+ \rightleftharpoons 1:1 \text{ complex} + 2 \text{H}_2\text{O} \quad \beta = [1:1 \text{ complex}]/[\text{H}_2\text{VO}_4^-][\text{HL}]/[\text{H}^+]$$

Ligand	Binding form	$\log\beta$	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$-T\Delta_r S^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
IDA	$(\text{NAcOAcO})_{\text{tbp}}^-$	$7.73 \pm 0.04$	$-36 \pm 3$	$-9 \pm 3$
NTA	$(\text{NAcOAcO AcO})_{\text{tbp}}^{2-}$	$11.11 \pm 0.09$	$-51 \pm 6$	$-13 \pm 6$

$\log\beta$  and  $-T\Delta_r S^\circ$  at 298 K

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有望である。

## 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、バナジウムと窒素・酸素含有多座配位子の溶液内反応の全容と安定な錯体を生成する配位子の構造化学的特徴が明らかになった。得られた知見は、海水からバナジウムを採取するための吸着剤を開発する際に有用な基礎的情報を与える。これまでの吸着剤開発は、偶然に支配された試行錯誤のプロセスによって行われてきたが、本研究の成果により、明確な指導原理の下に描かれた設計図にしたがって、多様なニーズに応えるバナジウム吸着剤の効率的・効果的創製が可能となる。さらに、創成された吸着剤を活用したバナジウムのリサイクル技術開発へと展開できる。

## ⑦ 研究の今後の展望

本研究で用いた研究手法および得られた知見は、バナジウム以外のレアメタル、特に、国家備蓄対象元素：クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステンに対する吸着剤・リサイクル技術の開発へ応用できると考えられる。

一方、バナジウムは石油や石炭などの化石燃料に含まれており、その燃焼によって大気中に放出される。環境中のバナジウムは、ほとんどがこのような人間活動によってもたらされるものであるため、バナジウムの動態を調べることで、化石燃料による環境への影響を評価することができると考えられる。環境関連分野の様々な課題の解決に向けて、本研究を展開できればと考えている。

## ⑧ 主な学会発表及び論文等

本研究の成果を、以下の通り、学会にて発表した（中間報告として）。

- ・日本分析化学会第67年会，平成30年9月14日，東北大学川内北キャンパス

「バナジウム(V)オキシ酸と窒素・酸素含有多座配位子の溶液内反応」

また、最終的な研究成果を、以下の通り、学会にて発表する予定である。

- ・第79回日本分析化学会討論会，平成31年5月19日，北九州国際会議場

「バナジウム(V)一多座配位子錯体の生成反応と溶存構造」

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予定である。

## 参考文献

- [1] Suzuki, K. Saito, T. Sugo, H. Ogura and K. Oguma, *Analytical Sciences*, 16 (2000) 429-432.
- [2] 宮崎義信, 松岡史郎, 藤森崇夫, 吉村和久, 日本化学会第97春季年会講演予稿集 (発表番号 1PB-012), 2017年.
- [3] Y. Miyazaki, S. Matsuoka, T. Fujimori, Y. Kai, K. Yoshimura, *Polyhedron* 134 (2017) 79-87.
- [4] 甲斐誼臣, 宮崎義信, 藤森崇夫, 松岡史郎, 吉村和久, 第54回化学関連支部合同九州大会講演予稿集 (発表番号 PC-6-001), 2017年.

○本報告書は、本学ホームページを通じて学内外に公開いたします。

○本経費により作成された成果物や資料等については、必ず全て添付願います。