

バナジウム(V) 錯体の溶存構造と生成反応の熱力学

【プロジェクト代表者】
理科教育講座
教授
宮崎 義信

キーワード

バナジウム(V)錯体, 窒素・酸素含有多座配位子, 錯生成反応, 吸着剤官能基

プロジェクトの内容 (目的・方法・結果と意義)

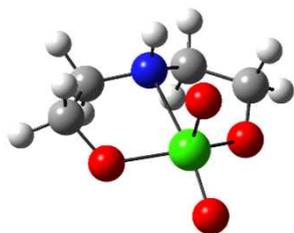
バナジウムの分離・回収に適した吸着剤の官能基を見出すため、バナジウム(V)と窒素・酸素含有多座配位子の錯生成反応(反応のメカニズム・熱力学, 錯体の配位形態・溶存構造)を研究しました。

DEAでは、バナジウムに窒素で配位し、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 $(\text{NEtOEtO})_{\text{tbp}}^-$ を生成しました。こ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ました。また、アルコール性水酸基を使って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りました。

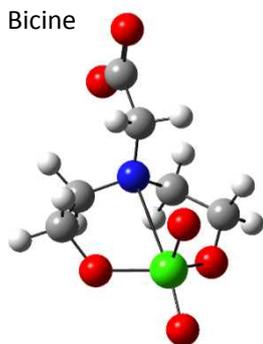
IDAでは、バナジウムに窒素で配位し、2個のカルボキシ基で脱水縮合した五配位三方両錐形錯体 $(\text{NAcOAcO})_{\text{tbp}}^-$ を生成しました。この錯生成反応も発熱であり、エンタルピー的寄与により反応が進行しました。また、カルボキシ基で脱水縮合する錯生成反応は、アルコール性水酸基を使って脱水縮合する場合とは異なり、エントロピー的にも有利に働くことが分かりました。さらに、IDAの五配位三方両錐形錯体は、窒素原子上の水素原子と同一方向のバナジウムアピカル位に、配位に好都合な空間が確保されているため、窒素原子上の水素原子をバナジウムに配位可能な官能基で置換した配位子、例えば、 CH_2COO^- 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りました。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 $(\text{NAcOAcO|AcO})_{\text{oct}}^{2-}$ を生成し、反応はより大きな発熱の値を示しました。一方、DEAの窒素原子上の水素原子を CH_2COO^- 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ありませんでした。

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りました。同様の傾向は、NTA以外のイミノ二酢酸型四座配位子においても確認されました。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ことが分かりました。

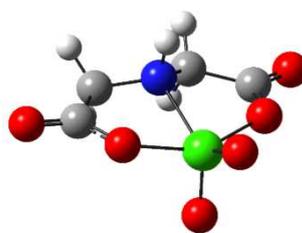
DEA

 $(\text{NEtOEtO})_{\text{tbp}}^-$

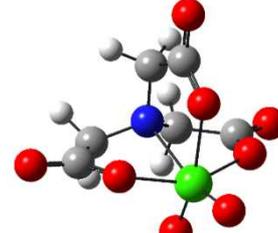
Bicine

 $(\text{NEtOEtO})_{\text{tbp}}^{2-}$

IDA

 $(\text{NAcOAcO})_{\text{tbp}}^-$

NTA

 $(\text{NAcOAcO|AcO})_{\text{oct}}^{2-}$

成果の応用可能性 (私たちの活動の成果は、このような分野にこのように貢献することができます。)

本研究で用いた研究手法と得られた知見は、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、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ます。

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ます。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ます。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ます。

このプロジェクトの形成に寄与した制度等

平成30年度福岡教育大学研究推進支援プロジェクト経費

プロジェクト構成員 (所属・職名・氏名・役割分担)

研究協力者
松岡史郎・新潟大学・教授・バナジウムの分析化学に関して