

ジルコニウム錯体の化学

柳下 定寛^{1), 2)} · 石川 立太¹⁾ · 川田 知¹⁾

(平成28年 5月31日受理)

Chemistry of Zirconium Complexes

Sadahiro YAGISHITA^{1), 2)}, Ryuta ISHIKAWA¹⁾, and Satoshi KAWATA¹⁾

(Received May 31, 2016)

Abstract

Chemistry of zirconium complexes was reviewed. The zirconium compounds have been used in the field of various industries, and aqueous solutions of various zirconium salts also have been used in a wide variety of industrial uses, which are paper, paint, metal surface treatment, and so on. It is so difficult to determine the structures of zirconium complexes in solutions because of their high activity against the oxygen of water to form oligomer. However, EXAFS analysis has been applied to aqueous solutions of some zirconium salts to confirm that the structures of zirconium complexes depend on the chemical composition of the solutions. Moreover, discovery of high stable Zr (IV) MOF, UiO-66 has attracted attention of many researchers. The behavior of the zirconium complexes has been understood more in detail and new reports have been increasing recently.

序 論

1789年にM.H.Klaprothにより発見され、1824年にJ.J.Berzeliusにより金属分離された元素Zrだが工業的需要はごく最近になるまでは少なく、その有用性が認められるまでには1955年のPZTの発見以降も長い時間を要した。しかし、2000年に入り自動車触媒材料の一部として使用されたことを一つの契機として、現

在ではレアメタルの一つとして安定供給を検討する必要があるほど産業的重要性を増している。

ジルコニウム鉱石の年間生産量は2006年に100万tを超えて以来、世界経済の影響を受けながらも100万t以上の生産量を維持し続け、2014年は全世界で154万tである¹⁾。これは同年のチタン鉱石の446万tの約1/3に相当する。

資源的な観点でみるとZrは第5周期の元素にも関

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	Ln	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

表1. 周期表Zrよりも豊富な元素は青(■)、更に金属元素は黄色(■)で示す

1) 福岡大学理学部化学科：814-0180 福岡県福岡市城南区七隈8-19-1

2) 第一稀元素化学工業株式会社：559-0025 大阪府大阪市住之江区平林南1-6-38

ならず、クラーク数ではその元素番号 40 の半分となる 20 番目であり、Zr よりも豊富に存在する金属はアルカリ金属やアルカリ土類金属を除けば Al、Fe、Ti、Mn と数えるほどであるため、その利用範囲を広げることは資源の有効利用の観点からも意義があるといえる。加えてその資源の分布は世界中に広がっており、日本にも存在する資源である²。しかし、残念ながらその純度は世界の他の国の鉱石と比較すると低いいため、現在のところ産業利用するメリットはなく、Zr の世界的に主要な鉱山は主にオーストラリア、南アフリカなどに存在する。

以上のように資源的に広く分布することから、古くはケイ素との化合物である ZrSiO₄ (ジルコン鉱石) が宝飾品としても親しまれ、元素名の由来となっている。加えて同じ宝飾品としてはキュービックジルコニ

ア (Y により立方晶に安定化された ZrO₂) がダイヤモンドに次ぐ高い屈折率を持つため、ZrSiO₄ と同様に需要がある。また最近ではその高い機械特性を利用してセラミック製包丁に、加えて生体適合性も利用して歯科材料や人工骨にも用いられるほど身近な元素である。特に歯科材料は欧州で保険適用されるほど認知され、透光性と審美性が優れることから日本でも ZrO₂ を用いた歯科治療が広まりつつある。

このような背景を持つ Zr であるが、その研究は金属もしくは酸化物としての報告例が多く、溶液中の錯体の構造などの基礎化学分野における研究が少ない。そこでこれまでの研究事例を紹介しながら、筆者らの研究成果も交えることで Zr という元素の理解への助けとなれば幸いである。

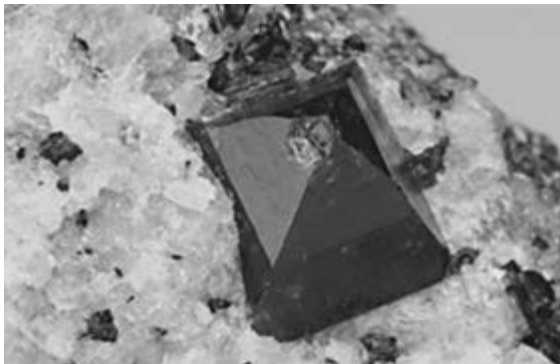


図 1. ジルコン (天然鉱石) の写真

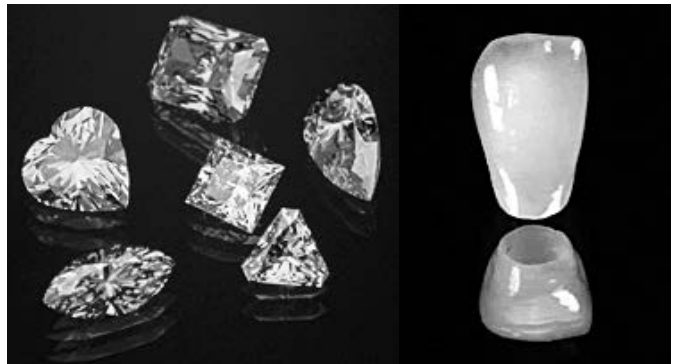


図 2. イットリア安定化ジルコニア
左: キュービックジルコニア、右: 歯科材料

Zr 錯体について

1970 年頃から製紙工業において紙の耐水性を向上させる添加剤として Zr 化合物水溶液 (炭酸ジルコニウムアンモニウムなど) が使用されるようになった。その添加効果に関する機構は、親水性の官能基であるカルボキシル基 (-COOH) や水酸基 (-OH) と Zr イオンが反応するというものであったが Zr イオンの構造などに注目した検討はされなかった³。

さらに 2006 年に RoHS 指令の施行に向けて金属表面処理剤における 6 価クロムの代替に関する研究が活

発化すると、Zr 化合物水溶液に関する反応性についても検討が進むこととなった。例えばアルミにおけるクロメート処理の代替として検討される被膜の一つとして炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液とポリアクリル酸により形成される被膜があるが、溶液中の Zr イオンの構造に対する検討およびそれが与える影響までは考察されていない⁴。また同じ金属表面処理用途で、リン酸ジルコニウムからなる被膜を形成させる方法も知られているが、Zr イオンを含む数種の共存イオンの反応が関与していると推測されているのみで Zr イオンの構造に関する検討はない。

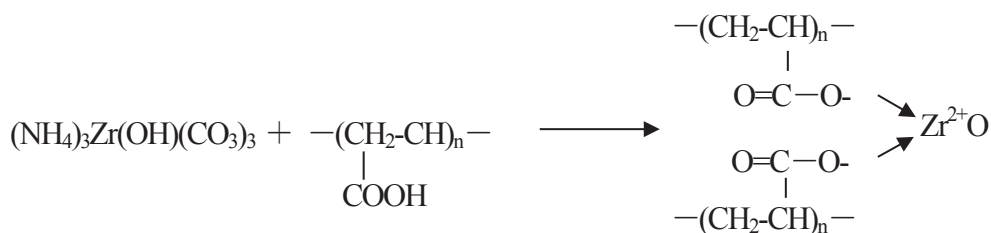


図 3. ポリアクリル酸と炭酸ジルコニウムアンモニウムの架橋反応モデル

このように Zr イオンの溶液中の構造に関する詳細な検討が行われなかった原因の一つとして、Zr は O (酸素) との親和性が強く、溶液中では容易に加水分解して重合体つまり多核のイオンとして存在すると考えられ、その構造は水素イオン濃度や陰イオンの種類・濃度により変化することが挙げられる。例えば T. C. W. Mak らはオキシ塩化ジルコニウム水溶液中では、四核構造である $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ が主成分であると考えている⁵ (図4)。一方で、同じオキシ塩化ジルコニウム水溶液中であっても Singhal らは pH に依存する $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})]^{8+}$ と $[\text{Zr}_8(\text{OH})_{19}]^{13+}$ の溶液平衡の存在を提案している⁶。

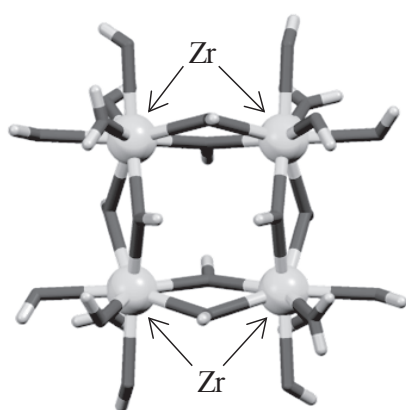


図4. $[\text{Zr}(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ の四核のイオン構造

そのような中で高崎らはオキシ塩化ジルコニウム水溶液について、Zr イオンの構造と共存するイオン種やその濃度の影響を解明するために、放射光 EXAFS 分析を利用した詳細な実験を行っている⁷。

結果、 $[\text{Cl}^-]/[\text{Zr}]$ 比 = 0.7 付近のオキシ塩化ジルコニウム水溶液中で、溶液中の Zr イオンの重合が進み多核イオンを形成していることを明らかにした。またその構造と親水性樹脂中の親水基との反応性 (前述の製紙産業や金属表面処理における評価に影響) の関係をポリビニルアルコールとの架橋性で評価し $[\text{Cl}^-]/[\text{Zr}]$ 比 = 0.7 付近 (最近接の Zr-Zr が 4) で高い性能を発揮したことからオキシ塩化ジルコニウム水溶液中の多核のイオン構造がポリビニルアルコールとの架橋性に対する主要因であるとしている。

同様に高崎らは炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液においても溶液中の多核のイオン構造について検討しており、炭酸イオン・アンモニウムイオンの濃度および pH によってその構造が変化することを確認している。高崎らによれば炭酸イオンが高濃度になる場合に単核のイオン構造になることが EXAFS から示唆され、ラマン分光、 ^{13}C -NMR などの分析から $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_4]^{4+}$ の構造を推定し、単核イオンが主に存在する条件を確

認している⁸。

錯体、特に Metal-Organic Frameworks (以降 MOF と略す) の分野においても Zr は特に注目される元素ではなかったが、2008 年に J.H. Cavka らにより中心金属に Zr、連結配位子にテレフタル酸を用いた UiO-66 が合成され、その物性が報告されるとこれまでの MOF と比較して格段に高い安定性が注目され、多くの UiO-66 類似化合物の合成やその物性などの研究が報告されるようになった⁹⁻¹⁰。MOF はゼオライトと同じ規則細孔を持ち、ゼオライトや活性炭以上の高い比表面積 (約 1000 m^2/g) を持つ化合物として注目されてきたが、触媒や吸着剤として利用するには化学的、物理的安定性に関して疑問視されており、UiO-66 類似化合物の発見はそのような MOF の安定性に対する不安を払拭する一つの契機となった。

例えば UiO-66 の連結配位子部分であるテレフタル酸のベンゼン環に対して、化学反応によって新たに官能基を導入する “post-synthesis” の報告例も多い¹¹⁻¹⁴。この反応は MOF の一部となった連結配位子に対し、通常芳香族求電子置換反応を進めるのと似た条件で行われるため、反応対象となる MOF の安定性が低ければ分解し結晶構造が崩れることになるが、UiO-66 はその高い安定性によって構造を維持したまま反応を進めることができる。

その他では J. Jiang らが MOF として初めて固体超強酸性¹⁵ を、H.L. Jiang らが pH = 0~10 の広範囲の領域で pH に依存した蛍光特性を示すセンサー機能を発現させた報告などがある¹⁶⁻¹⁷。またホスト-ゲスト相互作用の観点からの報告例としては取り込んだゲスト分子の光触媒活性の向上や、蛍光を発する分子の特性 (量子収率) を向上させたりするなどの試みがある他、多孔性材料として CO_2 や CH_4 などの吸蔵能力および選択性も研究されている¹⁸⁻²²。

それまでの MOF は中心金属と連結配位子の両方に機能性を持った組み合わせ、いわば “不安定 + 不安定” の組み合わせによる相乗効果が研究されてきたが、Zr のような化学的に安定な元素 (酸化還元不活性、配位不活性) であることを特徴する元素に有機物 (配位子) の “柔軟で活性な” 要素を組み合わせる “安定 + 不安定” の組み合わせという新たな分子設計が MOF の研究分野に提案されたことに UiO-66 の一つの意義があると考えられる。

以上のように錯体分野でも盛んに研究され始めた Zr について、著者らは UiO-66 とは異なるビルディングユニット (つまり六核構造以外) の多核イオンでもビルディングユニットとして用いる事ができるのではないかと考えた。

市販のオキシ塩化ジルコニウム水溶液 (第一稀元

素化学工業(株)製 ZC-20) および炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液(第一稀元素化学工業(株)製 EKZ-62) を用いて結晶化を試み、結晶構造中で二核および四核構造を確認した後、それぞれの水溶液を連結配位子 tdpd (1, 4, 5, 6-Tetrahydro-5, 6-dioxo-2, 3-pyrazinedicarbonitrile) と反応させることでそれらを

ビルディングユニットとする MOF の合成までを現在検討している²³⁻²⁶。

今後、構造解析を行って tdpd との反応後も溶液中と同じ二核や四核構造を保持していることを確認し、UiO-66 とは異なるトポロジーの MOF の合理的設計を可能にしたいと考えている。

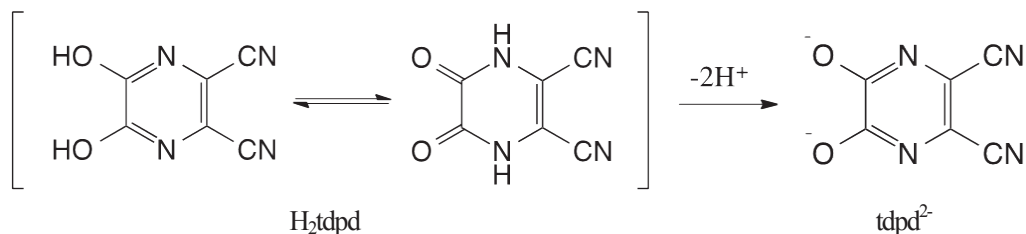


図5. 連結配位子 tdpd の構造式

結 論

これまで Zr は金属もしくは金属酸化物としての特性が産業的に注目され、比較的多くの研究がなされてきた。ただ本稿で紹介したように最近では、基礎研究分野で元素としての Zr が注目され始め、これまでとは異なる新たな展開が期待されている。それは他の元素と同様に新たな現象、新たな化合物を発見することにより改めて元素に対する理解が深まったともいえ、まさに化学の醍醐味といえる。

基礎研究分野で注目される UiO-66 の高い安定性(特に耐水性) とセラミックス分野での Y-ZrO₂ (イットリア安定化ジルコニア) の安定性との関連はまだ研究中の段階だが、共通点となる Zr-O 結合の強さに注目が集まることで、その本質に近づくことができればそれは Zr をより効率的に利用するための分子設計が見出せる機会といえる。

さらに燃料電池の固体電解質 (Y-ZrO₂) では酸素イオンが移動することができる“媒体”として、自動車触媒の担体 (Ce-ZrO₂) では酸素を吸蔵・放出する“貯蔵体”として、生体適合性セラミックス (Y-ZrO₂) では電解質水溶液などに対する耐性を持つ“構造体”として産業利用されている Zr であるが、最も身近で重要な元素の一つである酸素に対する相互作用にその本質があるとすると、Zr という元素の“面白さ”についても理解を頂けるものと思う。

冒頭で述べたように Zr は資源的に豊富ではあるものの、無限ではなく、その需要と供給のバランスが崩れれば資源的価値は上昇する。Zr はその利用価値から既にレアメタルの一つに指定されているが、本当に希少な元素とならないようにするためにはその特異な挙動について原因を解き明かし、上手に利用すること

が既に求められつつあると考える。

最後に UiO-66 により錯体化学の分野で Zr が身近になったように、今後も様々な分野でポスト UiO-66 ともいべき新たな Zr 化合物が誕生し、その分野にとって Zr が身近な元素となることを期待したい。そして本稿により「周期表で Ti の同族元素でその下の元素」というイメージから「原子番号は 40 番目、クラーク数では 20 番目、資源的に豊富な金属元素としては 5 番目の選択肢」として Zr のイメージを持って頂けると幸いである。

参考文献

1. 鉱物資源マテリアルフロー 2015 17. ジルコニウム (Zr).
2. M. Hoshino, M. Kimata, N. Nishida, M. Shimizu, *Rare earths* (50), 156-157, 2007-05-10.
3. 馬淵 良樹: 紙パ技協誌 52(2), 184-191, 1998-02-01.
4. S. Nishimura, *Journal of Japan Institute of Light Metals*, **2009**, Vol.59, No.1, 41-48.
5. T. C. W. Mak, *Can. J. Chem.*, **1968**, 46, 3491-3497.
6. A. Singhal, L. M. Toth, J. S. Lin, K. Affholter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118 (46), 11529-11534.
7. F. Takasaki, N. Ogawa, I. Watanabe, T. Suzuki, Y. Nakajima, T. Wakita, R. Suzuki, *Bunseki Kagaku*, **2010**, 59, 447-454.
8. F. Takasaki, K. Fujiwara, Y. Nakajima, T. Nishikawa, H. Masu, M. Imanari, Y. Hidaka, N. Ogawa., *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 645-652.
9. J. Hafizovic Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J.*

- Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13850.
- H. Wu, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 925-930.
 - M. Kandiah, S. Usseglio, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerudb, M. Tilset, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 9848-9851.
 - M. Kim, J. F. Cahill, K. A. Pratherab, S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 7629-7631.
 - W. Morris, C. J. Doonan, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50 (15), 6853-6855.
 - M. Kim, J. F. Cahill, Y. Su, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 126-130.
 - J. Jiang, F. Gándara, Y.-B. Zhang, K. Na, O. M. Yaghi, W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136 (37), 12844-12847.
 - H.-L. Jiang, D. Feng, K. Wang, Z.-Y. Gu, Z. Wei, Y.-P. Chen, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135 (37), 13934-13938.
 - B. Wang, Xiu-L. Lv, D. Feng, L.-H. Xie, J. Zhang, M. Li, Y. Xie, J.-R. Li, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138 (19), 6204-6216.
 - C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (34), 13445-13454.
 - J. Long, S. Wang, Z. Ding, S. Wang, Y. Zhou, L. Huang, X. Wanga, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 11656-11658.
 - Z. Wei, Z.-Y. Gu, R. K. Arvapally, Y. P. Chen, R. N. McDougaldJr., J. F. Ivy, A. A. Yakovenko, D. Feng, M. A. Omary, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136 (23), 8269-8276.
 - Q. Yang, V. Guillermin, F. Ragon, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, C. Zhong, T. Devic, C. Serrec, G. Maurin, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 9831-9833.
 - C. H. Lau, R. Babarao, M. R. Hill, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3634-3636.
 - Y. Sugiyama, K. Adachi, S. Kawata, H. Kumagai, K. Inoue, M. Katada, S. Kitagawa, *CrystEngComm.*, **2000**, 32, 1-3.
 - K. Adachi, Y. Sugiyama, H. Kumagai, K. Inoue, S. Kitagawa, S. Kawata, *Polyhedron.*, **2001**, 20, 1411-1415.
 - K. Adachi, S. Kaizaki, K. Yamada, S. Kitagawa, S. Kawata, *Chemistry Letters.*, **2004**, Vol.33, No.6, 648-649.
 - Y. Yamamura, H. Shimoi, M. Sumita, S. Yasuzuka, K. Adachi, A. Fuyuhiko, S. Kawata, K. Saito, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 4465-4469.