

## 第29回 DV-X $\alpha$ 研究会 に参加して

福井 喬太

Kyota FUKUI

物質化学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

私は2016年8月8日(月)~9日(日)に東京工科大学 八王子キャンパス(八王子市)で行われた、第29回 DV-X $\alpha$  研究会に参加し、「モリブデンブルー法に用いられるモリブデンおよびヘテロ原子の電子状態の解明(2)」をテーマにポスター発表を行った。

### 2. 目的

近年、人間活動による様々な環境問題が懸念されている中、環境水中のケイ酸イオン濃度が減少する傾向にあること(シリカ欠損)が、問題となっている。このケイ酸イオン濃度のモニタリングには、モリブデンブルー法を用いた吸光分析で定量を行う。しかし、その発色の安定性はどちらかといえば低く、検量線の相関係数もそれほど高くない。(Fig. 1)。そこで本研究では、ケイ酸イオンおよびリン酸イオンの比色定量分析の際に用いられるモリブデンを含むヘテロポリ酸の構造と反応性を電子論的観点から明らかにすることを目的とした。

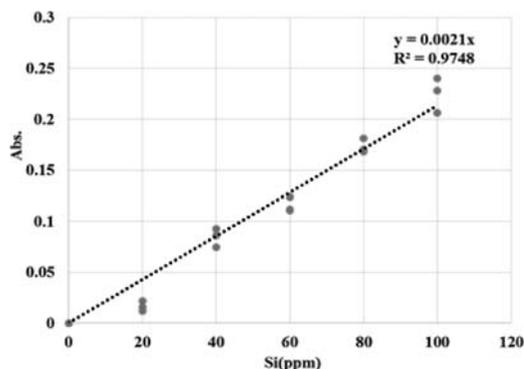


Fig. 1 Calibration curve of Si using the molybdenum-blue method.

### 3. 実験

**吸光分析** 時間経過における吸光度変化測定は、島津 UV-3100 を用いて、測定を行った。定量は、ガラス器具からのケイ酸の溶出を考慮し、すべてポリプロピレン製の器具を用いた。

**XPS スペクトル測定** XPS スペクトルは、アルバック・ファイ製 ESCA-1600 R (X線源: Mg K $\alpha$ , 27 kV, 15 mA) を用いて 10<sup>-6</sup>Pa 以下の高真空中において測定した。なお、試料中に含まれる不純物炭素原子による C(1s)XPS ピークを 284.80 eV に設定することにより帯電補正を行った。

**構造最適化** 12 モリブドケイ酸の原子座標データを、FUJITSU の分子モデリングシステム SCI-GRESS から得た。構造最適化には、分子力場計算法 (MM) とパラメトリック法 (PM6) を用いた。

### 4. 結果と考察

**吸光分析** まず時間経過における吸光度変化測定を行った。L-アスコルビン酸で還元した直後から吸光度の上昇が見られ、約 12 分後に最大吸収を確認、その後徐々にそれが減少していく様子が観測された。ここでモリブデンブルー法は、定量分析の信頼性は決して高くないことが確認できた。

**XPS スペクトル測定** 12 モリブドケイ酸の Mo(3d)XPS スペクトル (Fig. 3) において、233 eV と 236 eV 付近に半値幅の比較的大きいピークが認められた。還元体においては、そのスペクトルが 0.86

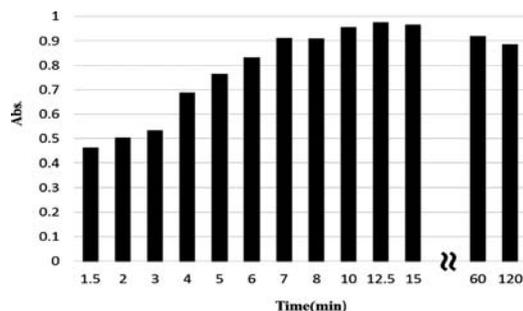


Fig. 2 Time course of absorbance of molybdenum-blue for Si determination.

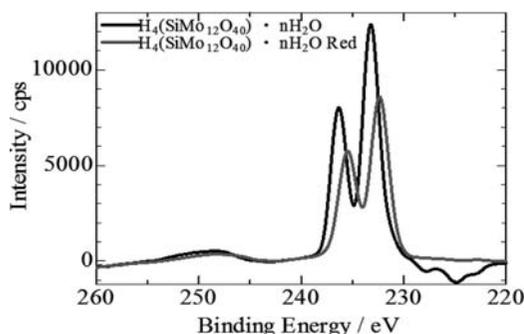


Fig. 3 Mo(3d) XPS spectra of silicomolybdic acid and its reduction product.

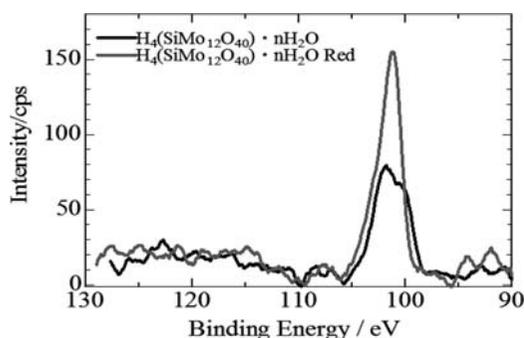


Fig. 4 Si(2p) XPS spectra of silicomolybdic acid and its reduction product.

eV 低エネルギー側へシフトした。これより、モリブデンの一部が還元された可能性が考えられる。一方、Si(2p) XPS スペクトル (Fig. 4) において、還元体では、101 eV 付近に半値幅の小さい高強度の 1 本のピークが認められたが、ピークシフトは確認できなかった。このことより、L-アスコルビン酸溶液による還元では、中心のケイ酸イオンではなく、周囲に存在する酸素で架橋された環状の 12 個の Mo (VI) の一部が Mo (V) に還元されたと考えられる。分子軌道計算 12 モリブドケイ酸の分子モデルを作成・最適構造化を行い、結合距離・結合角を評価

した。得られた原子座標データから DV-X $\alpha$  法を用いて分子軌道計算を行い、理論スペクトルや有効電荷などを算出した。初期電荷については、還元前の 12 個の Mo をすべて 6 価、還元後はそのうちの 2 つ (ATOM NO.6, 7) の Mo を 5 価に設定した。12 モリブドケイ酸の還元前と還元後を比較すると、ATOM NO.6 の Mo の有効電荷は 0.36396 から 0.27108 へ、ATOM NO.7 の Mo の有効電荷は 0.29844 から 0.28400 へ低下していた。また 12 個のモリブデンの平均の有効電荷を比較しても 0.49020 から 0.38451 へと低下が見られた。これは、L-アスコルビン酸の還元反応により、加えられた 2 個の電子が O の架橋を通じて、平均化したと考えられる。結合距離については、ヘテロポリ酸のケギン骨格の還元前の Mo-O 結合距離が 1.964 Å だったのに対し、還元後では 1.966 Å とわずかに長くなり、結合角は、中心の Si とその周辺に存在する 4 つの O との平均結合角が、還元前の 110.54° から還元後の 111.21° へと広がった。さらに、Si-O 間の平均結合距離は 1.656 Å から 1.652 Å へ短くなった。これについては、検討を重ねていく必要があるが、有効電荷の結果とケギン骨格の結合距離を考慮すると、還元型の方がより安定な構造をとると判断できる。

## 5. おわりに

今回の DV-X $\alpha$  の学会のポスター発表時間が 1 時間程と少し短く、私自身も説明が拙い部分もあったが、研究を評価していただき、結果的にポスター賞を受賞することができた。今後はこの受賞を励みに一層研究に尽力しようと感じた。最後に、終始ご指導いただいた藤原学先生には心から厚くお礼申し上げます。