

過塩素酸塩および関連化合物の 時間分解 X 線光電子スペクトルと DV-X α 分子軌道計算

亀山 杏輔

Kyosuke KAMEYAMA

物質化学専攻修士課程 2年

1. はじめに

私は、2023年9月13日から15日に開催された日本分析化学会第72年会に参加した。この学会で私は、「過塩素酸塩および関連化合物の時間分解 X 線光電子スペクトルと DV-X α 分子軌道計算」というタイトルでポスター発表を行った。

2. 研究背景

過塩素酸は非常に強い酸であり、イオン半径の大きいアルカリ金属イオンを除く種々の金属イオンと塩を形成する。多くの過塩素酸塩は、加熱、衝撃、摩擦を与えると燃焼や爆発の危険性がある。過塩素酸イオンは、正四面体構造をした化学的に安定なイオンであり、多くの金属イオンとイオン結合性が高い結合を生成し、金属錯体の対アニオンとしてよく用いられている。一方、我々の研究室において、既に N_4X_2 (N:窒素, ハロゲン) 白金(IV) 錯体、シアニド (CN^-) 配位子またはオギザラト (シュウ酸イオン) 配位子を有する鉄(III) 錯体などにおいて、X 線光電子 (XPS) スペクトル測定中に X 線照射により中心金属イオンが還元され配位子が酸化されることを明らかにした。過塩素酸金属塩においても、XPS スペクトルを長時間測定する際にスペクトル形状が次第に変化することが観測された。そこで本研究では、種々の過塩素酸金属塩を対象として時間分解 XPS スペクトル測定と分子軌道計算を行い、金属イオンが過塩素酸イオンにおよぼす立体的および電子の影響や固相における電子が関わる反応のメカニズムについて検討した。

3. 実験操作

X 線源として Mg-K α (1253.6eV) 線を用い、室温 1×10^{-6} Pa 以下の高真空中で XPS スペクトルを測定した。時間分解 XPS 測定では、過塩素酸ナトリウムおよび過塩素酸カリウムの Cl(2p) XPS スペクトルを一定時間ごとに測定を行った。その後、ピーク分離を行い、ピーク面積比の時間変化から速度的パラメーターを算出した。分子シミュレーションの計算化学統合プラットフォームである SCI-GRESS (Fujitsu) によりそれぞれ分子モデルを作成し、構造最適化 (MM3) を行った。得られた分子を構成する全原子の座標データを用いて DV-X α 分子軌道計算を行い、その結果から過塩素酸塩類の化学結合状態を評価した。

4. 結果

4.1 時間分解 XPS 測定

$NaClO_4$ の Cl(2p) 時間分解 XPS スペクトル (15分～10時間) を Figure 1 に示す。

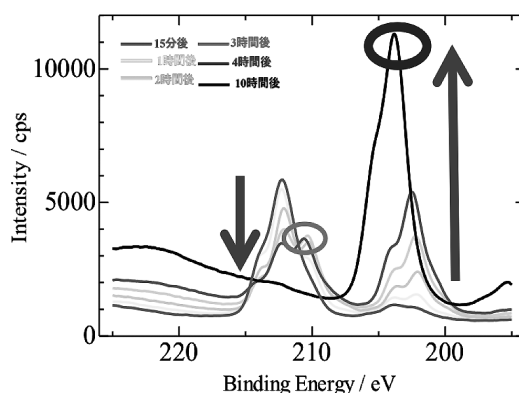


Figure 1 Time-resolved Cl(2p) XPS spectra of $NaClO_4$ (15min to 10h)

X 線照射 15 分後、212～214eV 付近に $Cl(VII)O_4^-$ によるピークのみが確認された。2 時間後、204eV 付近に $Cl(V)O_3^-$ 、202eV 付近に $Cl(-I)$ による新たなピークがそれぞれ出現した時間経過により、 $Cl(VII)O_4^-$ と $Cl(V)O_3^-$ によるピーク強度は次第に減少し、逆に $Cl(-I)$ によるピーク強度は増加した。

これらの結果より、 Cl(VII)O_4^- が Cl(V)O_3^- などを
経て Cl(-I) まで還元されたと考えられる。

4.2 理論計算

SCIGRESS により求められた安定な構造である過
塩素酸ナトリウムと過塩素酸カリウムの単位格子中
1 分子モデルを Figure 2 に示す。

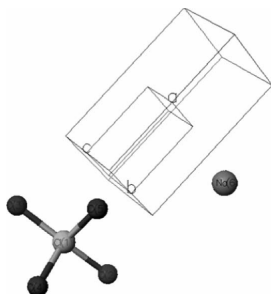


Figure 2 Single molecule models in a unit cell
of NaClO_4 and KClO_4

Table 1 に、 Cl(VII)O_4^- から O 原子が一つずつ脱
離する過程における Na, Cl の有効電荷の変化をま
とめた。

Table 1 Effective charge of Na and Cl for Na-
 ClO_4 and related compounds

	Valence	Na	Cl
NaClO_4	7	0.99226	1.10726
NaClO_3	5	0.96803	0.86686
NaClO_2	3	0.79756	0.45987
NaClO	1	0.65575	-0.06486
NaCl	-1	0.59519	-0.59518

Na, Cl ともに有効電荷の値が次第に小さくなっ
ていく傾向が認められた。

4.3 速度論的パラメーター

NaClO_4 のそれぞれの Cl(2p) XPS スペクトルに現
れた Cl(2p) の全てのピーク面積に対する Cl(VII)O_4^-
の面積比の X 線照射時間に対する変化を Figure 3

に示す。

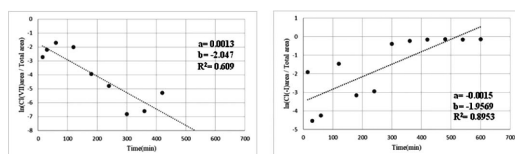


Figure 3 Kinetic parameters of Cl(VII) and Cl(-I)
for NaClO_4

ClO_4^- によるピークは、時間と共にほぼ直線的に
減少するが、逆に Cl^- によるピークは時間と共に増
加する傾向が認められた。

5. 結論

ここでは上述していないが、 NaClO_4 と KClO_4 を
比較すると、カリウム化合物の方がイオン結合性が
高く、塩素の還元が進行してもそれが保たれている
ことが明らかとなった。そのため、ナトリウム化合
物との差が次第に大きくなっている。 NaClO_4 と
 KClO_4 のどちらにおいても、 Cl^- によるピーク強度
は X 線照射時間と共に増加する傾向が見られ、
 ClO_4^- によるピーク強度は、時間と共に減少する傾
向が見られた。 $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$ の還元は観測されたが
 $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}^-$ の還元過程は認められない。
このことから、この一連の還元反応が反応の進行と
ともに次第に加速していると考えられる。

反応の第一段階 ($\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$ の還元) だけでな
く、その後の段階も考慮する必要がある。また、結
晶構造の違いも重要であり、その観点からの検討を
行っていきたいと考えている。

6. おわりに

今回の学会では私にとって初の学会でした。学会
の雰囲気を感じることができ、他の研究者の発表を
聞いて、刺激を受け今後の研究に生かしていきたい
と思いました。また、ご指導していただいた藤原学
教授、研究室の皆様方に深く感謝致します。