

FeCl₃ と K₃[Fe(CN)₆]を含むゲルに生成する「多色バンド」の XANES 分析 A XANES Study on Spontaneous Multicolor Pattern Formation in Gels Containing FeCl₃ and K₃[Fe(CN)₆]

林 久史^{1,*}, 阿部 仁²

¹日本女子大学 理学部 物質生物科学科, 〒112-8681 文京区目白台 2-8-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hisashi Hayashi^{1,*} and Hitoshi Abe²

¹Department of Chemical and Biological Sciences, Faculty of Science, Japan Women's University, 2-8-1 Mejirodai, Bunkyo, Tokyo, 112-8681, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

ゲル中でのイオンの拡散と、拡散したイオン同士の沈殿反応によって、特徴的な「沈殿の縞模様」ができることがある[1,2]。リーゼガングバンド[1,3]は、よく知られた例である。反応(Reaction)と拡散(Diffusion)—RD—によるゲル中でのパターン形成は、100年以上にわたり、化学者や物理学者だけでなく、生物学者や地質学者の関心も惹いてきた。「特徴的な縞模様」はゲル中だけでなく、生物や鉱物など、自然界のいたるところに見られるし、その動的な変化には豊かなバリエーションがあるからである[2]。

最近、Grzybowski 等[2]によってゲル中でのイオンの RD 過程を微細加工に応用する手法が開発され、ゲル中の RD 過程は、マイクロテクノロジーの面からも注目されはじめてきた。ただし、RD 過程を産業に利用するためには、克服すべきいくつかの課題が残っている[2]。中でも、「同じゲル中で同時進行する複数の RD 過程—Parallel Chemistry—の利用」は、挑戦的な課題のひとつである。こうした Parallel Chemistry の研究は、まだ端緒についたばかりで、今後の展開が期待されている。

我々は、「アガロースゲルを含むプルシアンブルー系」が、Parallel Chemistry によって多色のパターンを形成しうること気がついた。アガロースをゲル化するには、いったん 100°C 近くまで加熱する必要があるが、熱いアガロースからは、加水分解によって、還元糖が遊離する可能性がある。もし還元糖があれば、アガロースゲル中の Fe³⁺ イオンは一部、Fe²⁺ に還元される。このアガロースゲルを、[Fe(CN)₆]³⁻ を含んだ別のゲルに接触させれば、プルシアンブルー (Fe²⁺ と [Fe(CN)₆]³⁻) とベルリングリーン (Fe³⁺ と [Fe(CN)₆]³⁻) が生成するはずである。これらの反応とは別に、Fe³⁺ 水とイオン自体も一定の割合で会合し、茶色の水酸化物ゲルをつくりうる。こうした複数の過程で生成する物質は、ゲル中における拡散と沈着の違いに応じて、多色のパターンを形成するはずである。この見通しに従って、ゲル試料

を調製したところ、後述(図1)のように、多色の縞模様があらわれた。これを素材として、Parallel Chemistry への X 線分光法の応用可能性をさぐるべく、出現した縞模様の化学状態を位置分解・X 線吸収端構造(XANES)分光を用いて検討した。

2 実験

0.15 M の FeCl₃ 水溶液を混合したアガロースゲルと、0.004 M の K₃[Fe(CN)₆] 水溶液を混合した水ガラスゲルを、直径 3.5 mm の石英ガラスのキャピラリー(マークチューブ)中で接触させた。

ゲル同士の接触から約 550 時間経過した試料を PF BL-9C に持ち込み、ライトル検出器をビーム方向に対して 90° に配置して、7000 eV から 7300 eV にわたって Fe K-XANES を蛍光法で測定した。比較のため、FeCl₃·6H₂O、K₃[Fe(CN)₆]、K₄[Fe(CN)₆] など、いくつかの標準試料の測定も行った。スペクトル解析のため、FEFF 8.02 による理論計算も行った。

3 結果および考察

はじめに、水ガラスゲル中に生成した、茶色と青の離散的な縞模様(バンド)の時間変化を図1に示す[4]。

図1の左側がアガロースゲルで、右側が水ガラスゲルである。アガロースゲルが黄色のまま、ほとんど時間変化しなかったのに対して、水ガラス部分は図1(a)–(f)のように、顕著な時間変化を示した。ふたつのゲルを接触させてから 20 時間が経過すると(b)、着色帯が茶色と青の部分に分裂した。80 時間が経過するまでに、相対的に幅の広い茶色のバンドと、幅の狭い青色の離散的なバンドがあらわれた(c)。さらに時間が経つと、青いバンドに重なるように、3 本目の茶色いバンドが出現した(e, f)。こうした着色パターンの時間変化は、ゲル同士を接触させてから、約 170 時間後には目立たなくなり、約 360 時間後にはほぼ変化しなくなった。

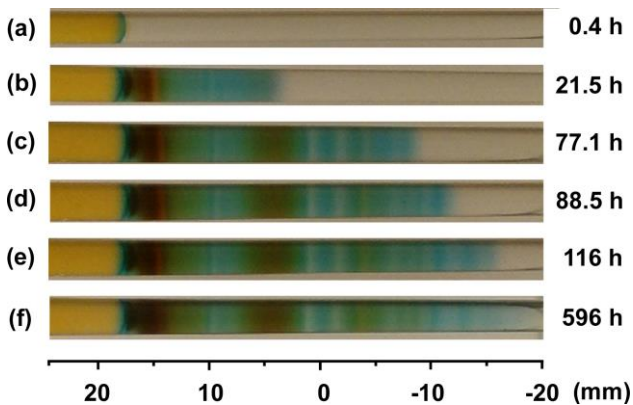


図1：キャピラリーの水ガラスゲル中に生成した多色バンドの時間変化[4]。それぞれの写真は、右に示した「ゲル接触後の経過時間」に撮影した。

これらの着色帯のうち、茶色い部分は Fe^{3+} イオンが会合したゲルが、青い部分はプルシアンブルーがそれぞれ関与していることは推測できるが、その詳細についてはマクロな観察からはわからない。そこで、調製から550時間経過した試料について、茶色と青色部分を含む何点かでFe K-XANESを測定してみた。結果を図2に示す。

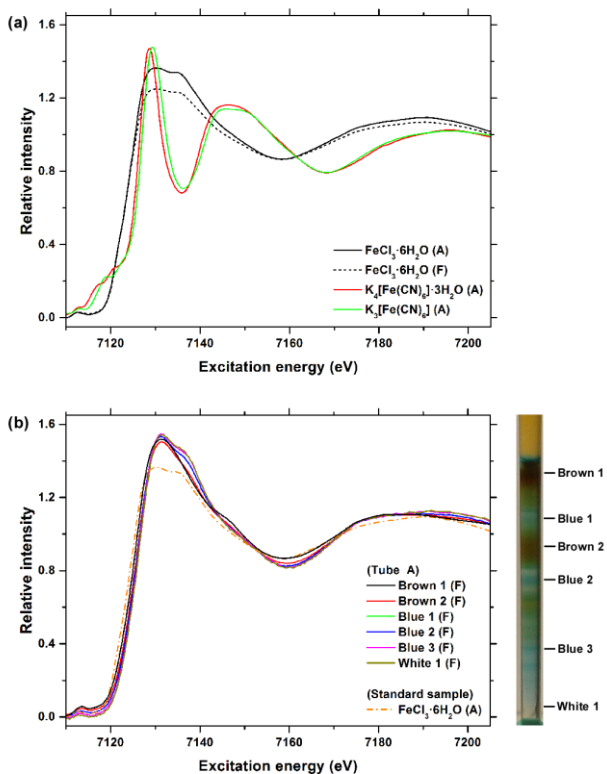


図2：(a) 標準物質と (b) キャピラリーのいくつかの位置（右の写真に図示）におけるFe K-XANESスペクトル。記号Aは透過モードで、記号Fは蛍光モードで測定されたことを示す。

図2(a)に、標準物質である $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ のFe K-XANESを示す。 $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ という局所構造をとる $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ や $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ とはスペクトル形状が明らかに異なっている。このことは、Fe K-XANESが、ゲル中のFeの局所構造について「水和イオニックな構造がメインか、プルシアンブルー的な構造がメインか」を識別する良いプローブであることを示している。図2(a)はまた、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末くらいにFe濃度が高いと、10%程度の、自己吸収による「ホワイトラインのつぶれ」がおこることも示している。この結果に基づいて、図2(b)に示したゲル試料のスペクトルについては、自己吸収効果を補正している[4]。

図2(b)に、右の写真に示した各測定位置におけるFe K-XANESスペクトルを、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルとあわせて示す。この図からただちに、(1) キャピラリー中のFe近傍の化学状態にはそれほど大きな違いはないこと、そして(2) 優勢なのは $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のような、 $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ に近い化学種であることがわかる。見た目が異なる青色と茶色の領域において、主要な化学種の局所構造がほぼ同じというのは、やや意外ではあるが、プルシアンブルーを生み出す $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の濃度が0.004 Mと非常にうすいことと矛盾していない。この結果は、プルシアンブルーがごく低濃度であっても、印象的な色変化を示す一方で、その背後に色のうすい $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ タイプの化学種が大量に存在することを示唆している。

図2(b)に示したゲル試料のXANESは、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルと似ているが、完全に同じではない。この結果は、ゲル中に生成している化学種と $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中のFeイオンの間には、小さいながらも識別可能な違いがあることを示唆している。こうした違いを定量的に検討するために、FEFF 8.02を用いたクラスター計算を行った。計算は、FeまわりにOかClを配位した、以下のような八面体クラスターについて行った：(1) 2つのClが0.23 nmのFe-Cl距離でトランス配置しており、残った位置を4つのOが0.206 nmのFe-O距離で占めている“FeCl3”；(2) 2つのClが0.23 nmのFe-Cl距離でシス配置しており、残った位置を4つのOが0.202 nmのFe-O距離で占めている“4MC”；(3) 2つのClが0.23 nmのFe-Cl距離でトランス配置しており、残った位置を4つのOが0.202 nmのFe-O距離で占めている“4MT”。ここで、“FeCl3”は、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中のFeのモデルクラスターであり、“4MC”と“4MT”は、約4 Mの FeCl_3 水溶液中のFeイオンのモデルクラスターである[4]。ただし、4MCと4MTのFe-O距離は、実験結果と適合するよう最適化した。

図3で、これらのクラスター計算の結果を、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と“Brown 1”における実験スペクトルと比較した。図3には、4MTと4MCのたしあわせ

(比率 3:2、“FEFF-LC-1”)も示した。FEFF 計算が苦手とするプリエッジ領域を除いて、 FeCl_3 は $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の実験スペクトルを、FEFF-LC-1 は “Brown 1”における実験スペクトルを、それぞれよく再現している。この結果から、ゲル試料の Fe K-XANES スペクトルの解析には、シンプルな八面体クラスターモデルがかなり有用なことがわかった。そして、観測された Fe K-XANES スペクトルのゲル試料と $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ との違いは、(1) ゲル試料内の Fe イオンの Fe-O 距離がやや短くなったため (0.206 → 0.202 nm) と、(2) シス配置で Cl が配位した Fe イオンがあるためと結論できた。

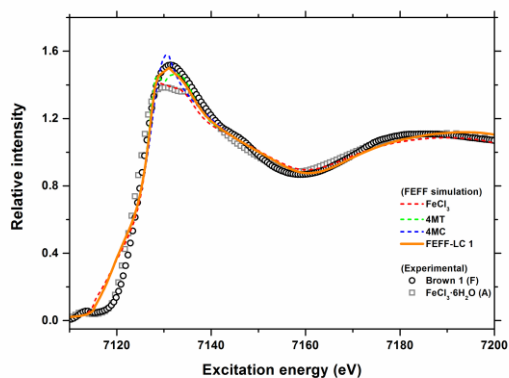


図 3：FEFF で計算した理論プロファイル (FeCl_3 、4MT、4MC) と実験スペクトル ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Brown1 の位置でのゲル試料) の比較 [4]。FEFF-LC-1 は、Brown1 の実験スペクトルを再現するよう、4MT と 4MC を 3:2 の比率でたしあわせたもの。

4 まとめ

FeCl_3 を含むアガロースゲルを、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む水ガラスゲルに接触させると、青色と茶色の縞模様ができる。こうした色調の違いにかかわらず、ゲル内にある主要な Fe 化学種はどこでもほぼ同じであり、その局所構造はシス型とトランス型が混在した $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ と推定された。こうした知見は、XRD や UV-Vis など、ゲル中の RD 過程の分析に従来使われてきた手法では得られないものであり、Parallel Chemistry の分析に XANES が有用であることを立証するものである。

謝辞

本実験に協力していただいた、日本女子大学の立野真代さん、黛萌子さん、加藤彩夏さんに感謝します。本研究は、科研費・基盤研究(C) 26410163 と若手研究(B) 24710102 の支援を得て遂行されました。

参考文献

- [1] H. Henisch, “Crystals in Gels and Liesegang Rings” ; Cambridge University Press: Cambridge (1988).
- [2] B. A. Grzybowski, “Chemistry in Motion: Reaction-Diffusion Systems for Micro- and Nanotechnology”; John Wiley & Sons: Chichester (2009).
- [3] R. E. Liesegang, *Naturwiss. Wochenschr.* **11**, 353 (1896).
- [4] H. Hayashi and H. Abe, *J. Anal. At. Spectrom.* **31**, 912 (2016).

* hayashih@fc.jwu.ac.jp