

## 6 及び 4 配位ケイ素化合物の XANES スペクトル測定と DV-X $\alpha$ 電子状態計算 Measurement of XANES spectra of 6 and 4 coordinate Silicon compounds and their DV-X $\alpha$ electronic state calculation

横山拓史<sup>1,\*</sup>, 沼子千弥<sup>2</sup>, 栗崎敏<sup>3</sup>, 脇田久信<sup>3</sup>, 大橋弘範<sup>4</sup>, 米津幸太郎<sup>5</sup>

<sup>1</sup>九州大学大学院理学研究院, 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

<sup>2</sup>千葉大学大学院理学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

<sup>3</sup>福岡大学理学部, 〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

<sup>4</sup>九州大学基幹教育院, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

<sup>5</sup>九州大学大学院工学研究院, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

Takushi Yokoyama<sup>1,\*</sup>, Chiya Numako<sup>2</sup>, Tsutomu Kurisaki<sup>3</sup> and Hisanobu Wakita<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581, Japan

<sup>2</sup>Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

<sup>3</sup>Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

<sup>4</sup>Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

<sup>5</sup>Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

### 1 はじめに

自然界では、ケイ素化合物は 4 つの酸素を配位原子とするシリカやケイ酸塩として存在している。特殊な例であるが、マントルなどの高圧条件下で生成する 6 配位構造を持つシュティショバイトがある。近年、シリカのバイオミネラリゼーションがその精密な現象やケイ酸の生理学的役割の可能性から注目され、研究が活発に行われるようになってきている。特に、珪藻のシリカ骨格形成の研究が先行している。その研究過程で、4 配位ケイ酸(Si(OH)<sub>4</sub>, SiO<sub>4</sub>系)として珪藻に取り込まれるが、有機物と反応する際には 6 配位(SiO<sub>6</sub>系)となることが予想されている。

水溶液中でケイ酸と反応し、6 配位錯体を形成する有機物はほとんど知られていない。以前より、カテコールが反応することが報告されているが、有機溶媒中の反応である[1]。針葉樹の葉にトロポロン誘導体の錯体として存在することが報告されているが[2]、トロポロンは酸性下においてのみ 1:3 ケイ酸-トロポロン錯体を生成する[3]。一方、生体関連物質である糖が強アルカリ性であれば高配位錯体(5 又は 6 配位錯体)を形成することが報告されている[4, 5]。申請者の研究グループは最近水溶液中でカテコールの誘導体であるタイロンが容易にケイ酸と 1:3 の 6 配位錯体を生成することを見出した[6]。これにより、安定な 6 配位ケイ酸錯体を生成する配位子としての性質が明らかにされ、それに基づいて生体関連物質中にケイ酸錯体を形成するものを探索することが可能になると期待されている。本研究では、その一環として 4 配位シリカ (石英) と 6 配位ケイ酸錯体(n-Propylammoniumtris(catecholato)silicate) との電子状態を比較し、6 配位ケイ酸錯体を生成する条件を明ら

かにすることを目的とした。本レポートでは、4 配位シリカと 6 配位ケイ酸錯体の XANES スペクトルおよびその DV-X $\alpha$  電子状態計算結果を報告する。6 配位ケイ酸錯体に関するキャラクターゼーションに関する研究は今までに報告されていない。

### 2 実験

#### 2-1 試料

石英は試薬会社より購入し、メノー乳鉢で細かい粉末にした後、XANES スペクトル測定に用いた。この粉末は粉末 X 線回折により、石英以外の結晶鉱物を含まないことを確認した。6 配位ケイ酸錯体(n-Propylammoniumtris(catecholato)silicate)は文献に従って合成した[7]。元素分析、IR、<sup>1</sup>H NMR より目的物が合成できていることを確認した。

#### 2-2 XANES スペクトルの測定

試料の XANES スペクトルは、KEK Photon Factory BL-11 において測定した。分光結晶として InSb(111)を用いた。Si K $\alpha$  の測定は全電子収量法により行った。粉末試料をカーボンテープ上に付着させ、試料室にセットし、真空に引いた。

#### 2-3 DV-X $\alpha$ 電子状態計算

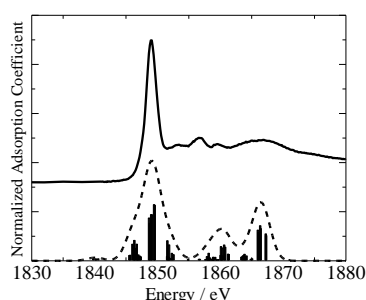
測定したスペクトルを再現するために様々な条件を変えて計算を行った。ケイ酸に必要なモデルは結晶構造データ[7, 8]をもとにして作成した。錯体中の各原子に持たせた電荷は、Si: +4, O: -1 とした。これは計算に用いたモデル (錯イオン) 全体の電荷の-2にあわせるためである。Quartz の計算時に各原子に持たせた電荷は、Si:+4, O:-2 とした。数値積分法時に用いたサンプルポイントは、一つの原子あたり 500 ポイントであった。DV-X $\alpha$  分子軌道計算では、各軌道の電子数が計算前と計算後で等しくなる(セルフコンシステント)まで計算を行うが、この時の

収束条件(計算前と計算後の電子数の差)は 0.00001 以内とした。計算は基底状態とスレーターの遷移状態の両方で行った[9]。

### 3 結果および考察

#### 3-1 実測の Si K $\alpha$ XANES スペクトルと理論スペクトル

(a)



(b)

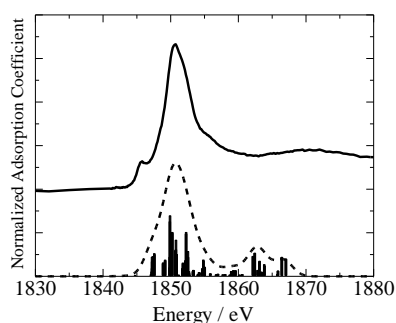


Fig. 1 Experimental Si K $\alpha$  XANES spectra (solid line) and theoretical Si K $\alpha$  XANES spectra (dotted line) for quartz (a) and 6-coordinate silicic acid complex (b).

Fig. 1 に石英(a)と 6 配位ケイ酸錯体(b)の実測 Si K $\alpha$  XANES スペクトル (実線) と計算で求めた Si K $\alpha$  XANES スペクトル (点線) を示す。Si の吸収端エネルギーは、石英については 1847.7 eV, 6 配位ケイ酸錯体については 1849.2 eV であり、明確に異なった。このことは、Si の XANES スペクトルから Si の配位数分析が可能であることを示唆する。

DV-X $\alpha$  計算の結果、Fig. 1 にしめすように実測の XANES スペクトルを良く再現できた。この理論スペクトルから、4 配位(SiO $_4$ 系)と 6 配位(SiO $_6$ 系)についての電子状態の比較を行った。具体的には Si3s, Si3p, Si3d 軌道の混成の程度と Si-O 結合に関する共有結合電荷を比較した。その結果、Si3s, Si3p, Si3d 軌道の混成の程度は 4 配位の石英の方が 6 配位ケイ

酸錯体よりも大きいことが、明らかになった。また、Si-O 結合の性質としての共有結合電荷については、石英の場合 0.5752、6 配位ケイ酸錯体の場合 0.4806 であった。この結果は、SiO $_4$ 系の方が SiO $_6$ 系よりも共有結合性が大きく、6 配位になるとイオン結合性が増すことを意味している。

### 4 まとめ

石英と 6 配位ケイ酸錯体の Si K $\alpha$  XANES スペクトルを測定し、DV-X $\alpha$  電子状態計算により実測の XANES スペクトルを再現することに成功した。これにより、4 配位(SiO $_4$ 系)と 6 配位(SiO $_6$ 系)における Si-O 結合の性質が異なることが定量的に明らかになった。

### 謝辞 (オプション)

本研究の BL-11B における Si K $\alpha$  XANES スペクトル測定では、北島義典先生に多大なご協力をいただきました。ここに感謝申し上げます。

### 参考文献

- [1] D. F. Evans et al., *Polyhedron*, 9, 813 (1990).
- [2] A. Weiss and A. Herzog, in *Biochemistry of silico and related problems*, p109, Plenum (1978).
- [3] S. Sjoberg et al., *J. Inorg. Biochem.*, 24, 207 (1985).
- [4] S. D. Kinrade et al., *Science*, 285, 1542 (1999).
- [5] J. B. Lambert et al., *Science*, **2010**, 327, 984.
- [6] S. Bai et al., *J. Solution Chem.*, 348 (2011).
- [7] P. Bindu et al., *Phosphorus, sulfur, and silicon*, 178, 2373 (2003).
- [8] <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/japanese/itscgallery.htm>
- [9] J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. 4", McGrawHill, New York **1974**.

### 成果 (オプション)

- 1 学会発表：第 47 回 X 線分析討論会 (広島) でポスター発表。

\* yokoyamatakushi@chem.kyushu-univ.jp