



Studies on the Thermal Behavior of Inorganic Phosphates Containing Nitrogen as Ammonium Ions or Amino Groups

竹中, 敦司

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1993-03-17

(Date of Publication)

2012-06-18

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1708

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.11501/3070673>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001708>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・(本籍)	たけ なか あつ し 竹 中 敦 司	(鳥取県)
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)	
学位記番号	博ろ第28号	
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当	
学位授与の日付	平成5年3月17日	
学位論文題目	Studies on the Thermal Behavior of Inorganic Phosphates Containing Nitrogen as Ammonium Ions or Amino Groups (アンモニウムイオンあるいはアミノ基として窒素を含む無機リン酸塩の熱挙動に関する研究)	
審査委員	主査 教授 本 岡 達	
	教授 金 治 幸 雄	教授 齋 藤 篤 義
	教授 中 前 勝 彦	

論 文 内 容 の 要 旨

一般に、無機縮合リン酸塩は分解を伴わずに、比較的簡単に水や水溶液に溶ける。従って、HPLC-フローインジェクション分析 (HPLC-FIA) の様な有効な分析手段が使えるため、無機リン酸塩は無機高分子生成反応に関する良い研究例となり得る。無機リン酸塩の熱挙動に関する報告は多くあるが、窒素を含む無機リン酸塩についての加熱挙動に関する報告例は比較的少ない。本論文は、アンモニウムイオンやアミノ基として窒素を含むリン酸塩の熱挙動を主に加熱雰囲気を変えることによって調べた結果をまとめたものである。実験にはHPLC-FIA、粉末X線回折法、そしてIR法などを用いた。

第1章では、まず無機リン酸塩の分類・構造・分析法を述べた。次に、アンモニウム塩を含むリン酸塩の研究の背景について論じた。無機リン酸塩中の窒素はまたリン-窒素結合、例えばアミノ基としても存在し得るため、リン-窒素結合を含む無機リン酸塩の分類・反応などについて記述した。

第2章には、リン酸2水素アンモニウム $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [MAP] とリン酸水素2アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [DAP] の縮合反応を記述した。MAPとDAPはいずれも鎖状のリン酸塩を生じた。DAPはMAPに変化した後、MAPのように縮合した。

第3章には、ビス(リン酸)3水素亜鉛アンモニウム $(\text{NH}_4)\text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [NZHP]、ビス(リン酸)2水素マグネシウム2アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [NMHP] の縮合反応を記述した。NMHPは鎖状の縮合リン酸塩を経て、環状のシクロテトラリン酸マグネシウムへと脱水縮合した。脱水縮合反応が水蒸気の下で抑制されるとの予測に反して、中間安定相ができると考えられるため、NZHPからはむしろ湿潤空气中でオリゴリン酸塩(鎖長 ≥ 3)がより多く生成した。NZHPは最終的に長鎖の $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$ へと縮合した。

アンモニウムイオンを持つ無機リン酸塩はしばしば環状構造を持つ。第4章では、12員環構造のイオンを持つシクロヘキサリン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [P_{6m}] と8員環構造のシクロテトラリン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ [P_{4m}] の分解と重合反応を論じた。環の分解はいずれもアンモニアの脱離によって起こると考えられた。主生成物はいずれも長鎖のポリリン酸アンモニウムであった。 P_{6m} 、 P_{4m} 環とも雰囲気中存在する水蒸気によって加水分解されなかった。静止空气中で測定した P_{6m} と P_{4m} の TG 曲線上に重量増加が見られた。 P_{4m} の静止空气中で測定した DTA 曲線には発熱ピークが認められたが、乾燥窒素気流中で測定した TG-DTA 曲線では重量増加、対応する発熱ピークが消えた。 P_{4m} から乾燥雰囲気中では重量変化のないままポリリン酸アンモニウムが生じた。以上の事実から、この生成反応は P_{6m} 、 P_{4m} 環の開裂によって生じるオリゴリン酸塩ラジカルの重合によって進むと結論づけた。

環状リン酸アンモニウムが長鎖のポリリン酸塩ヘラジカル重合にしたがって変化すると考えられたので、アンモニウムイオンを含む他の環状リン酸塩の加熱挙動を調べることは興味深い。第5章では、新しい幾つかの環状リン酸アンモニウム 2 価金属塩を合成し、これらの加熱挙動を調べた。シクロヘキサリン酸アンモニウムストロンチウム $\text{Sr}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [SrP_{6m}] とシクロヘキサリン酸アンモニウム銅(II) $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ [CuP_{6m}] は結晶水によって鎖長 1~6 のオリゴリン酸塩へと加水分解した。従って、ポリリン酸塩(鎖長 $n \geq 7$)はこのオリゴリン酸塩の脱水縮合で生成すると考えた。シクロヘキサリン酸アンモニウムカルシウム $\text{Ca}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [CaP_{6m}] とシクロトリリン酸アンモニウムストロンチウム $\text{Sr}(\text{NH}_4)\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [SrP_{3m}] は環状構造を保持したまま結晶水を失った。アンモニアの脱離とともに、 CaP_{6m} と一部の SrP_{3m} はポリリン酸塩($n \geq 7$ または 4)へと変化した。この過程で一次的な加水分解生成物である対応するオリゴリン酸塩($n = 1 \sim 6$ または $1 \sim 3$)はほとんど認められなかった。従って、反応はラジカル的に進むと考えた。動的加熱条件のもとでは、シクロテトラリン酸アンモニウムストロンチウム $\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [SrP_{4m}] はポリリン酸塩($n \geq 5$)とオリゴリン酸塩に同時に分解したため、この条件のもとではポリリン酸塩の生成機構がわからなかった。しかしながら、等温的加熱による結果は、 SrP_{4m} の一部が直接ポリリン酸塩に変化することを示しており、この変化はラジカル的に起っていると考えられた。

無機リン酸塩中の窒素原子はまたリン-窒素結合として、例えばアミノ基として存在する。第6章では、アミドトリリン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_4\text{P}_3\text{O}_9\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [AATP] の縮合反応を論じた。AATP の一部は低温で、静止空气中、乾燥空気気流中、湿潤空気気流中、乾燥塩化水素気流中で、新しい相のシクロトリリン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9$ へと環状化した。AATP はある種の双性イオンを介して、シクロトリリン酸塩、オリゴリン酸塩(鎖長 = 4~12)、そしてポリリン酸塩へと縮合すると考えられた。低温では、塩化水素ガスによって縮合反応は促進された。静止空气中、乾燥空気気流中、湿潤空気気流中、アンモニア気流中では、AATP は最終的にすべてポリリン酸アンモニウムへと変化した。乾燥空気気流中での加熱によって得られたポリリン酸アンモニウム骨格中にはリン-窒素結合の存在が認められた。

第7章では、アミドトリリン酸銀 $\text{Ag}_4\text{P}_3\text{O}_9\text{NH}_2$ [SATP] とアミドトリリン酸バリウム $\text{Ba}_2\text{P}_3\text{O}_9$

$\text{NH}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ [BATP] の分解と縮合反応について論じた。SATP は乾燥空気気流中で、 245°C まで加熱すると、その大部分は骨格中にリン-窒素結合を持つポリリン酸塩へと変わった。一方、湿潤空気気流中では雰囲気中の水分によって、モノ～トリリン酸塩へと分解した。SATP は室温でさえ、塩化水素ガスによって鎖長 4～13 のオリゴリン酸塩へと縮合したことから、この反応は双性イオンを介して進むと考えられた。BATP は、静止空気中、乾燥空気気流中、湿潤空気気流中で、 300°C まで分解した。一方、塩化水素ガスによって BATP は大部分分解した。この事実はいったん生成する双性イオンが結晶水と反応することを表しているものと思われた。

以上の結果をまとめ、第 8 章でアンモニウムイオンあるいはアミノ基として窒素を含む無機リン酸塩の縮合（または重合）反応は次の 4 つの型に分類できることを示した。

- I. 縮合反応：MAP、DAP、NZHP、NMHP
- II. 加水分解-縮合反応： SrP_{6m} 、 CuP_{6m}
- III. ラジカル重合： P_{6m} 、 P_{4m} 、 CaP_{6m} 、 SrP_{3m} 、 SrP_{4m}
- IV. 双性イオンによる縮合反応：AATP、SATP（、BATP）

この論文では窒素を含む無機リン酸塩の縮合反応（または重合反応）を例に無機高分子生成に関するいくつかの反応を報告した。本論文が今後の新しい無機材料開発の研究の基礎となるものと期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文は、窒素原子を含む無機リン酸塩の加熱による固相変化に関する基礎的な研究で、加熱時の雰囲気の影響をも調べることにより、熱変化過程を詳細に論じたものである。

第 1 章では、まず無機リン酸塩の分類・構造・分析法について、続いてアンモニウム塩を含むリン酸塩の研究の背景について記述している。また、リン-窒素結合（たとえばアミノ基）として窒素原子を含む無機リン酸塩の分類・反応などについても述べている。

第 2 章では、アンモニウム塩を含むリン酸塩の最も基本的な化合物として、リン酸 2 水素アンモニウム $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ とリン酸水素 2 アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を取り上げ、その加熱による分解および縮合反応について論じている。両者はいずれも縮合して鎖状のリン酸塩を生じた。ただし、リン酸水素 2 アンモニウムは脱アンモニウムによりリン酸 2 水素アンモニウムに変化した後、同様の経過をたどった。

第 3 章では、前章のアンモニウム塩のアンモニウムイオンの一部が金属イオンに置換した塩、すなわち、ビス（リン酸）2 水素マグネシウム 2 アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とビス（リン酸）3 水素亜鉛アンモニウム $\text{NH}_4\text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の縮合反応について検討している。前者は鎖状のリン酸塩を経て、環状のシクロテトラリン酸マグネシウムへと縮合した。後者は脱水縮合反応が水蒸気の存在下では抑制されるとの予測に反して、中間安定相が生成するため、むしろ湿潤空気中でオリゴリン酸塩（鎖長 3 以下）がより多く生成し、最終的には長鎖のポリリン酸亜鉛へと縮合した。

第4章では、環状構造を持つシクロヘキサリン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ とシクロテトラリン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ の熱分解と重合反応について論じている。環の分解はいずれもアンモニウムの脱離によって起こると考えられ、主な生成物はいずれも長鎖のポリリン酸アンモニウムであった。この反応機構を解明するため、加熱雰囲気を変えてTG-DTA分析を行い、その重量変化と吸発熱ピークから、ポリリン酸アンモニウムの生成反応は環の開裂によって生じるオリゴリン酸ラジカルの重合によって進むと結論づけている。

第5章では、環状構造を持ついくつかの環状リン酸アンモニウム2価金属塩の熱分解反応について論じている。シクロヘキサリン酸アンモニウムストロンチウム $\text{Sr}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ とシクロヘキサリン酸アンモニウム銅(II) $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ を加熱すると結晶水によってオリゴリン酸塩(鎖長 $n = 1 \sim 6$)へと加水分解した。ポリリン酸塩($n \geq 7$)はこのオリゴリン酸塩の脱水縮合で生成すると考えられる。シクロヘキサリン酸アンモニウムカルシウム $\text{Ca}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ とシクロトリリン酸アンモニウムストロンチウム $\text{Sr}(\text{NH}_4)\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の場合は環状構造を保持したまま結晶水を失った。アンモニアの脱離とともに前者と後者の一部はポリリン酸塩($n \geq 7$ または4)へと変化した。この過程で一次的な加水分解生成物であるオリゴリン酸塩($n = 1 \sim 6$ または1~3)はほとんど認められなかった。したがって、これらのポリリン酸塩の生成反応はラジカルの進むと考えられる。シクロテトラリン酸アンモニウムストロンチウム $\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ は昇温加熱変化ではポリリン酸塩($n \geq 5$)とオリゴリン酸塩に同時に分解したが、等温加熱変化の場合は直接ポリリン酸塩に変化することを示す結果が得られ、これもラジカル反応と考えた。

つぎに、無機リン酸塩中の窒素原子は、リン-窒素結合(たとえばアミノ基)としても存在する。第6章では、アミドトリリン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_4\text{P}_3\text{O}_9\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の縮合反応を論じている。この塩は双性イオンを介して、シクロトリリン酸塩への環状化、オリゴリン酸塩($n = 4 \sim 12$)やポリリン酸塩への縮合化が起こった。塩化水素ガスが共存すると低温でも縮合反応は促進された。ポリリン酸アンモニウムの骨格中にはリン-窒素結合が存在するものも認められた。

第7章では、アミドトリリン酸銀 $\text{Ag}_4\text{P}_3\text{O}_9\text{NH}_2$ とアミドトリリン酸バリウム $\text{Ba}_2\text{P}_3\text{O}_9\text{NH}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ の分解と縮合反応について論じている。両者とも加熱により分解してオルト、ピロ、トリリン酸塩が生成するとともに縮合してオリゴリン酸塩やポリリン酸塩も生成した。アミドトリリン酸銀は室温でさえ、塩化水素ガスによってオリゴリン酸塩($n = 4 \sim 13$)へと縮合した。この反応も双性イオンを介して進むと考えられた。アミドトリリン酸バリウムは塩化水素ガスによってはほとんど縮合しなかった。これは、双性イオンが生成しても結晶水と反応するためと考えられる。

第8章では、以上の結果をまとめ、アンモニウムイオンあるいはアミノ基として窒素を含む無機リン酸塩の分解および縮合(または重合)反応は4つの型に分類できることを示している。

以上のように、本論文は含窒素無機リン酸塩の加熱による固相変化について基礎的な研究を行い、その熱挙動を調べるとともに、加熱雰囲気の影響をも詳細に検討することによりその変化機構を解明しており、重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。

よって、学位申請者竹中敦司は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。