ホウ素含有アパタイト中のホウ酸基の構造

伊藤 敦夫・青木 秀希*・赤尾 勝*・三浦 直樹*・大塚 良平・堤 貞夫**

(早稲田大学理工学部資源工学科, 160 東京都新宿区大久保 3-4-1
 * 東京医科歯科大学医用器材研究所, 101 東京都千代田区神田駿河台 2-3-10)
 ** 早稲田大学教育学部理学科地学専修, 160 東京都新宿区西早稲田 1-6-1

Structure of Borate Groups in Boron-Containing Apatite

Atsuo ITO, Hideki AOKI*, Masaru AKAO*, Naoki MIURA*, Ryohei OTSUKA and Sadao TSUTSUMI**

(Department of Mineral Industry, School of Science and Engineering, Waseda University,
 3-4-1, Ookubo, Shinjuku-ku, Tokyo 160
 * Division of Inorganic Materials, Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University,
 2-3-10, Kanda Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101
 ** Institute of Earth Science, School of Education, Waseda University, 1-6-1, Nishiwaseda, Shinjuku-ku, Tokyo 160)

¹¹B- and ¹⁰B-containing apatites were prepared from the system CaO-P₂O₅-B₂O₃ at 1000°C. The structure of borate groups was investigated by infrared spectroscopy based on isotopic frequency shifts. The boron-containing apatite has both BO₂ and BO₃ groups, but it does not contain BO₄ groups. The BO₃ groups occupy PO₄ site of the apatite structure.

[Received December 2, 1987; Accepted February 23, 1988]

Key-words : Boron-containing apatite, Infrared spectroscopy, Isotopic frequency shifts, BO₂ groups, BO₃ groups

1. はじめに

CaO-P₂O₅-B₂O₃ 系からホウ素含有アパタイト (以下 BAP と略) が合成されることが報告されている。Ramamoorthy と Rockett (1974)¹⁾ は BAP を Ca₁₀(PO₄)₅BO₄-Ca_{10-7δ}(PO₄)_{6-4δ}O_{1-δ}(δ≒0.77) 系の固溶体であると考え、ホウ酸基は BO₄ 基が PO₄ 基を置換すると考えた。一方 Calvo ら (1974)²⁾ はアパタイト型化合物 Ca_{9+y}Na_x(PO₄)₆B_{x+2y}O₂(9+y+x<10, x+2y<1) の X 線結晶構造解析を行って、B が BO₂ 基として OH カラムに存在することを示した。伊藤ら (1987)³⁾ は BAP 単結晶の化学分析と結晶構造解析を行い、BAP の組成が Ca₁₀(PO₄)₅BO₄-Ca_{9.5}(PO₄)₆BO₂ 系固溶体として表せること、OH カラム中ではホウ酸基が BO₂ 基として存在することを示した³⁾。

しかし PO₄ サイトではホウ酸基が BO₃ 基で存在するのか BO₄ 基で存在するのかは解明されていない。本研究では ¹⁰B に富むホウ素含有アパタイト (以下 ¹⁰BAP と略) と ¹¹B に富むホウ素含有アパタイト (以下 ¹¹BAP と略) を合成し、赤外吸収スペクトルの同位体効果を利用してホウ酸基の構造を調べた。

2. 実験方法

出発物質には、水酸アパタイト Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (以下 HAP と略)、CaO、B₂O₃ を用いた。HAP は湿式合成したもので、Ca/P モル比は 1.69 であった。CaO はアルカリ分析用 CaCO₃ を 950°C、3 時間焼成したもの

である。¹¹BAP の合成には特級試薬の B₂O₃(¹¹B : ¹⁰B = 80.2 : 19.8 wt%)⁴⁾ を用いた。¹⁰BAP の合成には金属 ¹⁰B(¹⁰B を 90 wt% 以上含有) を熱濃硝酸で酸化した B₂O₃ を用いた。

これらの HAP、CaO、B₂O₃ を CaO : P₂O₅ : B₂O₃ = 48 : 28 : 24 wt% に混合した出発物質 1.4 g を 1000°C で 5 時間加熱した。合成物を急冷した後、BAP とともに生成するガラスを 5 % 酢酸中で加熱、溶解除去し、約 100 mg の BAP を得た。BAP 以外の結晶相が存在しないことを粉末 X 線回折法で確認した後、赤外吸収スペクトル測定用の試料とした。赤外吸収スペクトルは日立赤外分光光度計 260-50 を用い、KBr 錠剤法で測定した。波数の測定精度は 4000~2000 cm⁻¹ の範囲で ± 2 cm⁻¹、2000~250 cm⁻¹ の範囲で ± 1 cm⁻¹ である。波数はポリスチレン膜で校正した。

B は ¹¹B のほかに ¹⁰B が 19.8 wt% 含まれる⁴⁾ ため、赤外吸収スペクトルの吸収帯が分離 (同位体ペア) することがあり、帰属を行う際に障害となる。そこで、はじめに ¹¹BAP と ¹⁰BAP の赤外吸収スペクトルを比較して、同位体ペアの判別をした。次に Teller-Redlich の積の法則⁵⁾ を用いて吸収帯の帰属を決定し、PO₄ サイトと OH カラムでのホウ酸基の構造を調べた。

PO₄ サイトと OH カラムの結晶場対称はそれぞれ C₁、S₆ であるが、ホウ酸基は自由イオンの対称性を持つと仮定して積の法則を適用した。C₁ を採用すると基準振動がすべて一つの対称種 A に属することになり、積の

法則から一つの関係式しか導けず，帰属の決定には不適当であったからである．また BO_2 基については自由イオン ($D_{\infty h}$) として扱っても S_6 の場合と同じ関係式が導ける．

3. 結 果

図1に HAP, ^{11}BAP , ^{10}BAP の赤外吸収スペクトルを示す． ^{11}BAP , ^{10}BAP の赤外吸収スペクトルには OH 基の吸収帯 ($3570, 630, 355, 343 \text{ cm}^{-1}$) は認められなかった．代わりに $2007, 1939, 1312\sim 1210, 914, 813$

Fig.1. Infrared spectra of HAP, ^{11}BAP and ^{10}BAP from 4000 to 250 cm^{-1} . Stars indicate the absorption bands of borate modes.

$\sim 745, 675\sim 674, 414\sim 413 \text{ cm}^{-1}$ に吸収帯が出現した． 2007 と 1939 cm^{-1} の吸収帯を比較すると ^{11}BAP では 1939 cm^{-1} の方が吸収強度が大きいのに ^{10}BAP では 2007 cm^{-1} の方が吸収強度が大きい．したがってこれら 2 本の吸収帯は， 2007 cm^{-1} が ^{10}B に， 1939 cm^{-1} が ^{11}B に起因する同位体ペアである．同様に 1312 と 1270 cm^{-1} ， 813 と 784 cm^{-1} ， 773 と 745 cm^{-1} の吸収帯もそれぞれ同位体ペアで，すべて高波数側が ^{10}B に，低波数側が ^{11}B

Table 1. Predicted square frequency ratios according to the Teller-Redlich product rule.⁵⁾

ν_k represents ν_k vibrational frequency for the borate group of 'B'.

$m(A)$ represents the mass of atom or molecule A. $D_{\infty h}$, D_{3h} and T_d symmetries are assumed for BO_2 , BO_3 and BO_4 groups respectively.

BO_2 group, ($D_{\infty h}$)

$$\left(\frac{\nu_2^{11}}{\nu_2^{10}}\right)^2 = \left(\frac{\nu_3^{11}}{\nu_3^{10}}\right)^2 = \frac{m(^{10}\text{B})}{m(^{11}\text{B})} \times \frac{m(^{11}\text{BO}_2)}{m(^{10}\text{BO}_2)} = 0.931 \quad (1)$$

BO_3 group, (D_{3h})

$$\left(\frac{\nu_1^{11}}{\nu_1^{10}}\right)^2 = 1 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\nu_2^{11}}{\nu_2^{10}}\right)^2 = \frac{m(^{10}\text{B})}{m(^{11}\text{B})} \times \frac{m(^{11}\text{BO}_3)}{m(^{10}\text{BO}_3)} = 0.925 \quad (3)$$

$$\left(\frac{\nu_3^{11} \cdot \nu_4^{11}}{\nu_3^{10} \cdot \nu_4^{10}}\right)^2 = \frac{m(^{10}\text{B})}{m(^{11}\text{B})} \times \left[\frac{m(^{11}\text{BO}_3)}{m(^{10}\text{BO}_3)}\right]^2 = 0.941 \quad (4)$$

BO_4 group, (T_d)

$$\left(\frac{\nu_1^{11}}{\nu_1^{10}}\right)^2 = \left(\frac{\nu_2^{11}}{\nu_2^{10}}\right)^2 = 1 \quad (5)$$

$$\left(\frac{\nu_3^{11} \cdot \nu_4^{11}}{\nu_3^{10} \cdot \nu_4^{10}}\right)^2 = \frac{m(^{10}\text{B})}{m(^{11}\text{B})} \times \frac{m(^{11}\text{BO}_4)}{m(^{10}\text{BO}_4)} = 0.922 \quad (6)$$

Table 2. Infrared frequencies (cm^{-1}), observed square frequency ratios and band assignments for borate modes.

* Brackets indicate isotopic pairs.

Infrared		^{11}BAP	^{10}BAP	^{11}BAP	^{10}BAP	^{11}BAP	^{10}BAP	^{11}BAP	^{10}BAP
freq. (cm^{-1})		2007	1939	1312	1270	1249	1210	914	813
		2007	1939	1312	1291	1253		914	784
Observed square frequency ratios	BO_2 group								
	$\left(\frac{\nu_2^{11}}{\nu_2^{10}}\right)^2, \left(\frac{\nu_3^{11}}{\nu_3^{10}}\right)^2$	0.933		—	—	—	—	—	0.930
	BO_3 group							1.000	—
	$\left(\frac{\nu_1^{11}}{\nu_1^{10}}\right)^2$	—		—	—	—	—	—	—
	$\left(\frac{\nu_2^{11}}{\nu_2^{10}}\right)^2$	—		—	—	—	—	—	0.930
Observed square frequency ratios	$\left(\frac{\nu_3^{11} \cdot \nu_4^{11}}{\nu_3^{10} \cdot \nu_4^{10}}\right)^2$	—		0.933-0.934				—	—
	BO_4 group							1.000	—
	$\left(\frac{\nu_1^{11}}{\nu_1^{10}}\right)^2, \left(\frac{\nu_2^{11}}{\nu_2^{10}}\right)^2$	—		—	—	—	—	—	—
Assignments	$\left(\frac{\nu_3^{11} \cdot \nu_4^{11}}{\nu_3^{10} \cdot \nu_4^{10}}\right)^2$	—		0.866-0.877				0.867-0.874	0.866-0.877
		$\text{BO}_2 \nu_2$		$\text{BO}_3 \nu_3$				$\text{BO}_2 \nu_3$ or $\text{BO}_3 \nu_2$	$\text{BO}_2 \nu_3$ or $\text{BO}_3 \nu_2$

によるものである。

3.1 BO_2 基の吸収帯について

BO_2 基は $\text{D}_{\infty\text{h}}$ でも S_6 でも、赤外活性な基準振動は二つ (ν_2 と ν_3) である。2007 と 1939 cm^{-1} の同位体ペアは BO_2 基の ν_2 であると考えられる²⁾。 CO_2 の基準振動⁶⁾ から類推すると BO_2 基の ν_3 は ($813, 784\text{ cm}^{-1}$) の同位体ペアか又は ($773, 745\text{ cm}^{-1}$) の同位体ペアのうちのいずれか一方であると考えられる。 BO_2 基の ν_2, ν_3 に関して積の法則は表 1 の (1) 式ようになる。ただし ν_k^i は ν_k 振動モードの振動数で、 i は同位体核種を表す。 $m(A)$ は分子 (又は原子) A の式量である。波数の実測値から (1) 式の左辺を計算すると (表 2, BO_2 の欄)、右辺の値と一致した。 ($2007, 1939\text{ cm}^{-1}$) の同位体ペアは BO_2 基の ν_2 である。 ($813, 784\text{ cm}^{-1}$) 又は ($773, 745\text{ cm}^{-1}$) の同位体ペアのうち一方は BO_2 基の ν_3 である。

3.2 BO_2 基以外のホウ酸基の吸収帯について

BO_3^{3-} のグループ振動数は $1280\sim 1250$ (ν_3), 940 (ν_1), $800\sim 730$ (ν_2), $670\sim 600$ (ν_4) cm^{-1} と報告されている⁷⁾。そこで $1312\sim 1210, 914, 675\sim 674\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯を BO_3 基の ν_3, ν_1, ν_2 に帰属し、 ($813, 784\text{ cm}^{-1}$) 又は ($773, 745\text{ cm}^{-1}$) の同位体ペアのうちいずれか一方を BO_3 基の ν_4 に帰属する。 BO_3 基が正三角形 ($\text{D}_{3\text{h}}$) の対称性をもつとすると積の法則は表 1 の (2), (3), (4) 式ようになる。各式の左辺を波数の実測値から計算すると (表 2, BO_3 の欄)、右辺の値と一致した。

次にこれらの BO_2 基以外の吸収帯や同位体ペアをそれぞれ BO_4 基の $\nu_3, \nu_1, \nu_2, \nu_4$ に帰属することを考える。 BO_4 基が正四面体 (T_d) の対称性をもつとすれば、積の法則は表 1 の (5), (6) 式ようになる。 (5) 式に対しては実測値と一致したが、 (6) 式に対しては一致しなかった (表 2, BO_4 の欄)。以上の結果は BO_2 基以外のホウ酸基が BO_4 基ではなく BO_3 基であることを示している。最終的な吸収帯の帰属を表 2 の最下欄に示す。

4. 考 察

伊藤ら³⁾は BAP 単結晶の化学分析と結晶構造解析を行った。化学分析から BAP の組成が $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{BO}_4$ -

$\text{Ca}_{9.5}(\text{PO}_4)_6\text{BO}_2$ 系固溶体として表せること、すなわちホウ酸基が PO_4 基と OH 基の両方を置換していることが示された³⁾。結晶構造解析からは B が OH カラム中 ($0\ 0\ 1/2$) に存在し、2 個の O (水酸アパタイトの OH 基の O に相当) に直線的に配位されて BO_2 基を形成していることが示された³⁾。本研究では、BAP に OH 基が存在しないこと、 BO_2 基と BO_3 基が存在すること、及び BO_4 基は存在しないことがわかった。このことから PO_4 基を置換したホウ酸基は、 BO_4 基ではなく BO_3 基であると考えられる。 BO_3 基がどのような形態で四面体の PO_4 基を置換するのかはわからない。

端成分 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{BO}_4$ は BO_4 基が PO_4 基を置換し、 OH カラムが空孔になっていると従来考えられていた。しかし、この化合物は BO_3 基が PO_4 基を置換し、 OH カラムに O^{2-} が存在し、構造式 $\text{Ca}_{10}\{(\text{PO}_4)_5\text{BO}_3\}\text{O}$ で表せると考えられる。

BAP は OH カラムに BO_2 基が、 PO_4 サイトに BO_3 基が存在し、モル比 $x = \text{Ca}_{10}\{(\text{PO}_4)_5\text{BO}_3\}\text{O} / (\text{Ca}_{10}\{(\text{PO}_4)_5\text{BO}_3\}\text{O} + \text{Ca}_{9.5}(\text{PO}_4)_6\text{BO}_2)$ を用いて一般式

$$\text{Ca}_{9.5+0.5x}\{(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{BO}_3)_x\}\{(\text{BO}_2)_{1-x}\text{O}_x\}$$

で表せる。

謝 辞 実験に当たり種々御教示頂いた早稲田大学教育学部地学教室の中村忠晴教授に深く感謝致します。また実験に御協力頂いた同教室の磯崎哲夫氏に感謝します。

文 献

- 1) P. Ramamoorthy and T.J. Rockett, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 501-02 (1974).
- 2) C. Calvo and R. Faggiani, *J. C. S. Chem. Comm.*, 714-15 (1974).
- 3) 伊藤敦夫, 青木秀希, 赤尾 勝, 三浦直樹, 大塚良平, 堤 貞夫, セラミックス論文誌, **96**, 305-09 (1988).
- 4) 日本化学会編, “化学便覧改訂 2 版, 基礎編 I”, 丸善 (1975) p. 28.
- 5) G. Herzberg, “Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules”, Van Nostrand, Princeton, N. J. (1964) p. 235.
- 6) 水島三一郎, 島内武彦, “赤外線吸収とラマン効果”, 共立出版 (1958) p. 155.
- 7) 島内武彦, 益子洋一郎, 中西香爾編, “赤外線吸収スペクトル—理論と応用—”, 化学の領域増刊 54 号, 南江堂 (1963) p. 112.