

ホウ酸ナトリウム結晶中の 4 配位ホウ素に関する

^{11}B NMR スペクトルの解釈

杉山広忠¹、橋本尚幸¹、三好健太¹、○大川政志¹

¹ 沼津工業高等専門学校物質工学科 (〒410-8501 静岡県沼津市大岡 3600)

【緒言】

^{11}B NMR は、ホウ酸塩やホウケイ酸塩ガラス中のホウ素の局所構造解析手段として非常に有効である。これらのガラス中でホウ素は 3 配位もしくは 4 配位として存在することが知られている。 ^{11}B NMR により定量的な分析が多く行われている[1]。定量分析においてホウ酸塩ガラス中の 4 配位ホウ素は多くの場合 1 種類の化学種と仮定され解析が行われている。しかし、近年高磁場の NMR 装置を Rb や Cs などのアルカリ金属を含むホウ酸塩ガラスでは複数の化学種を示唆するスペクトルが報告されている[2]。ガラスのスペクトルを理解するためには、構造が既知の結晶のスペクトルを検討することが重要であると考えられる。本研究では組成の異なるホウ酸ナトリウム結晶の合成を行い ^{11}B NMR スペクトルの測定を行った。さらに、電子状態計算を利用して遮蔽定数の計算を行い 4 配位 B のピークの同定を試みた。

【方法】

ホウ酸ナトリウム結晶は、ガラスを結晶化して得た X 線回折により同定を行った。試料の ^{11}B MAS NMR 測定には JEOL JNM-ECX400 を使用し、MAS 回転速度を 10 kHz とした。ケミカルシフトの一次標準を $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ とし、 BPO_4 結晶(-3.6 ppm)を二次標準として用いた。スペクトルは 2 次の四極子相互作用を考慮した線形でシミュレートしケミカルシフトを求めた。

結晶構造から切り出したクラスターについて電子状態計算を行った。電子状態計算は Gaussian03W を使用し B3LYP / 6-311G+にて行った。遮蔽定数の計算には Gauge-Independent Atomic Orbital (GIAO)法を用いた。 BPO_4 結晶中のホウ素の遮蔽定数を計算し、目的とするホウ素のケミカルシフト値(δ)を算出した。

【結果】

合成したホウ酸ナトリウム結晶は $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ [3]と $\beta\text{-Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ [4]と同定された。これらの結晶の ^{11}B MAS NMR スペクトルを Fig. 1 に示した。どちらの結晶の NMR スペクトルにも -10 ppm 程度から 15 ppm にわたる幅広い 3 配位ホウ素(B^{III})に帰属されるピークと -2 ppm から 5 ppm 付近に現れる鋭い 4 配位ホウ素(B^{IV})に帰属されるピークが観測された。 B^{III} のピークは複雑な線形を示し、複数の化学種のスペクトルから形成されていることは分かるが、不明瞭であり結晶構造中の B^{III} の個数との対応は困難であった。一方、 $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ 結晶では 2 つの、 $\beta\text{-Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ 結晶では 3 つの B^{IV} のピークが明瞭に観測され、これらのピークの数、結晶構造中の異なる環境にある B^{IV} の個数と一致した。

電子状態計算これらの結晶の B^{IV} のピークの同定を行うにあたり、まず計算に用いるクラスターについて検討を行った。結晶構造から注目する B を中心とした BO_4^{IV} クラスタ (i)、隣の 3 つの BO_3 unit を含むクラスター(ii)、(ii)よりさらに隣接している BO_n unit を含むクラスター(iii)を計算の対象とし酸素末端には Gaussview の機能を利用して H を付加した。ホウ酸ナトリウム結晶中の、ある B^{IV} についてのクラスターの模式図とケミカルシフト値を Fig. 2 に示した。(i)のサイズと(ii),(ii)のサイズではケミカルシフトの値が大きく異なる事が分かりより大きなクラスターである(iii)のサイズのクラスター計算の結果を B^{IV} のピークの同定に用いる事にした。

ここでは、 $\beta\text{-Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ 結晶の計算結果を示す。 B^{IV} のケミカルシフト値は、約 6.3, 5.1, 2.1 ppm

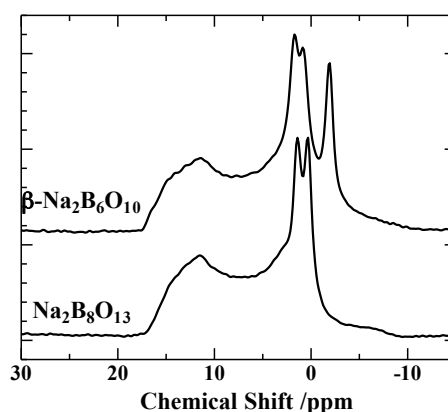


Fig.1 ホウ酸ナトリウム結晶の ^{11}B MAS NMR スペクトル

となった。実験の絶対値には一致していないものの、値の近い2つの B^{IV} 種が高周波数側にあり低周波数側に1つの B^{IV} 種がある計算結果は定性的にスペクトル再現したと考えられる。

B^{IV} 種 (BO_4 クラスター) の構造とケミカルシフトの相関について検討した。平均原子間距離が NMR のケミカルシフトの違いを与える要因として一般的に考えられている。しかし、この結晶中の B^{IV} 種の平均 B-O 原子間距離とケミカルシフト値には相関が見られなかった。

そこで Fig. 2 の(ii)クラスターに相当するより大きな構造の観点から検討を行った。Fig. 3 に簡略的にその構造を示した。全ての B^{IV} 種は酸素を介して4つの B^{III} 種と結合している。この4つ B^{III} 種うちの2つが酸素を介して結合する構造(ここではリング構造と呼ぶ)を2つ有する B^{IV} 種(a)、1つ有する(b)、無い(c)に分類された。リング構造が無いと場合、 B^{IV} のケミカルシフトは低周波数側に現れリング構造の数の増加によって高周波数側にケミカルシフト値が現れた。さらにリング構造を持つ場合にはケミカルシフトの近くなる結果を与えた。このことはリング構造がケミカルシフトに大きく影響を与えることを示唆している。

これらの結果より $\beta\text{-Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ 結晶の ^{11}B MAS NMR の B^{IV} 種の各ピークは高周波数側から(a)、(b)、(c)の構造に同定した。

さらに、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶の2つの B^{IV} 種のピークの帰属も、リング構造を考慮した構造からできることが分かった。

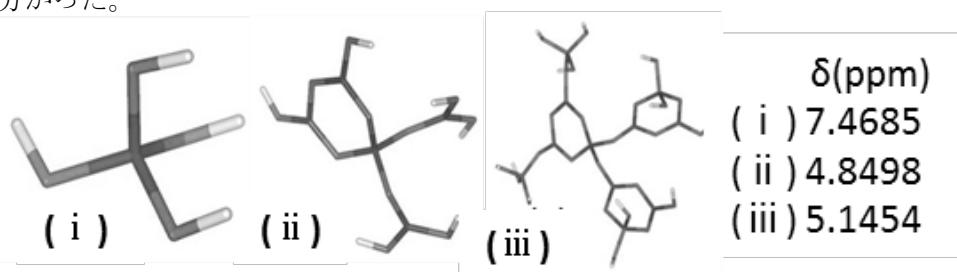


Fig. 2 計算に用いたクラスターの構造と中心 B のケミカルシフト値(δ)

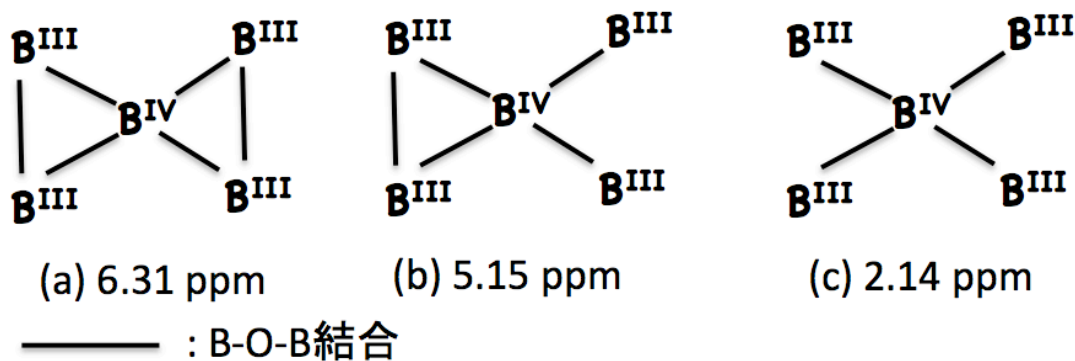


Fig. 3 $\beta\text{-Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ 結晶の B^{IV} 種の局所構造と計算から求められたケミカルシフト値(δ)

参考文献

- [1] Bray, Inorg. Chem. Acta, **289**, 1999, 158.
- [2] Vladimir et al., J. Non-Cryst. Solids, **353**, 2007, 2582.
- [3] Hyman et al., Acta Cryst., **22**, 1967, 815.
- [4] Krogh-Moe, Acta Cryst., **B28**, 1972, 1571.