

### 問題 15. 無機リン酸塩：溶液から結晶まで

リンと酸素を含む無機酸やそれらの塩のほとんどは、リン原子を中心とする酸素の四面体から構成される。四面体は独立して存在することもできるし、酸素原子を共有、つまり P-O-P 架橋を介して連結することもできる。

1. a) 次に示す酸の中性塩中に存在する陰イオンの構造を記せ： $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$

b) 上記の一連の酸について、次の傾向を明らかにせよ

1) 各物質の酸性度 ( $\text{p}K_{\text{a}1}$  値を比較せよ)

2) O-P-O の結合角

2. メタリン酸塩は  $(\text{HPO}_3)_n$  の式で表される。この酸もリン-酸素四面体から構成される。この化合物の構造を、分子中におけるリン原子の数が最小になるように仮定して示せ。

3. a)  $\text{P}_n\text{O}_k^{(2k-5n)-}$  陰イオン中の原子の相対的な電荷を見積もるために、ある原子  $i$  についてその酸化数  $Z_i$  を配位数  $\text{CN}_i$  で割った値を変数  $A_i$  と定義する。:

$$A_i = \frac{Z_i}{\text{CN}_i}.$$

原子  $N$  (例えば、リン原子) の酸化数 ( $Z_N$ ) と、原子  $N$  の配位環境を形成している原子 (例えば、酸素原子) の  $A_i$  値の和によって、 $N$  の相対的な電荷  $Q(N)$  が以下のように与えられる。

$$Q(N) = Z_N + \sum_{i=1}^k \frac{Z_i}{\text{CN}_i}.$$

隣接する  $\text{PO}_4$  四面体と  $m$  個 ( $m = 1, 2, 3, 4$ ) の酸素を共有している  $\text{PO}_4$  四面体について、 $Q_m(\text{P})$  値を計算せよ。

b) 以下のそれぞれのケースで、頂点を共有して連結した  $\text{TO}_4$  四面体について同様の計算をせよ。

1)  $\text{T} = \text{Si}$ ,

2)  $\text{T} = \text{S}$ .

4. 四面体の  $Q_m(\text{P})$  値の絶対値が最小のとき、加水分解に対して最も安定だとする。

a) リン-酸素四面体が加水分解に対して最も安定となるような  $m$  の値を答えよ。

b)  $\text{TO}_4$  四面体 ( $\text{T} = \text{Si}, \text{S}$ ) が加水分解に対して最も安定となるような  $m$  の値を答えよ。

5. 孤立したリン-酸素四面体 ( $\text{P-O-P}$  結合なし) は結晶性化合物の中に見ることができる。混合リン酸塩 ( $\text{V}$ )  $\text{M}_a\text{PO}_b$  は  $\text{PO}_4$  四面体と  $\text{MO}_4$  四面体からなり、それぞれの酸素原子には同数の  $\text{M}$  と  $\text{P}$  原子が配位していることが知られている。

a) これらの化合物の  $Q(\text{O})$  の値を決定せよ。

b) これらの化合物の実験式を示せ。

6. フルオロアパタイト (フッ素リン灰石)  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  は人間の歯の成分である。  $\text{F}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  イオン含有溶液をゼラチン膜で隔てた二重拡散法を用いて合成することができる。この合成により、歯 (または骨) 組織に類似のハイブリッド材料 - 生体有機高分子/無機リン酸塩が得られる。

a) この二重拡散法で目的物質であるフルオロアパタイトを調製するとき、ゼラチン膜で隔てられた二つの溶液の適切な組成を記せ。

	5 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1 mM $\text{NaF}$	3 mM $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
Solution 1 溶液 1			
Solution 2 溶液 2			

b) 上記の反応でフルオロアパタイトが生成するまでの平衡式を記せ。

c) この実験の最初の段階での膜における浸透圧を計算せよ。 ( $25^\circ\text{C}$ 、全てのイオンの活量は 1 に等しい)