



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106232523 B

(45)授权公告日 2018.06.22

(21)申请号 201580011848.7

(22)申请日 2015.02.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106232523 A

(43)申请公布日 2016.12.14

(30)优先权数据
2014-044716 2014.03.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.09.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/053861 2015.02.12

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/133240 JA 2015.09.11

(73)专利权人 国立研究开发法人科学技术振兴
机构
地址 日本埼玉县
专利权人 国立大学法人东京工业大学

(72)发明人 细野秀雄 林文隆 横山寿治
北野政明

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003
代理人 李英艳 张永康

(51)Int.Cl.
C01F 7/16(2006.01)
B01J 20/08(2006.01)

(56)对比文件
CN 102171150 A,2011.08.31,
WO 2005/077859 A1,2005.08.25,
CN 101184696 A,2008.05.21,
Jonathan M. Polfus et al..Nitrogen
and hydrogen defect equilibria in
Ca12Al14O33: a combined experimental and
computational study.《Journal of Materials
Chemistry》.2012,第22卷

审查员 程维高

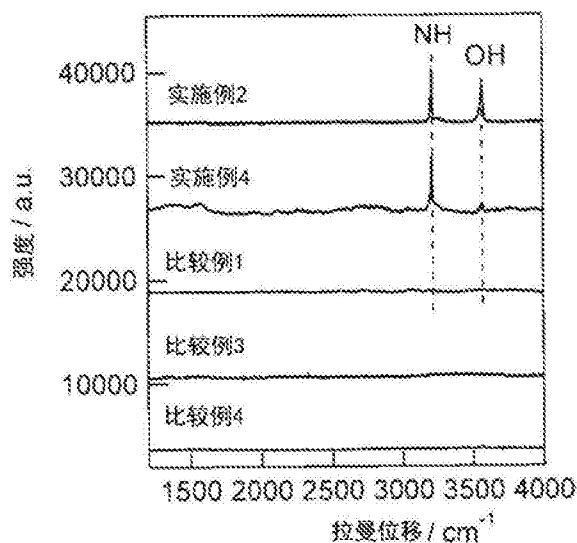
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

含有亚氨基阴离子的钙铝石型化合物及其
制备方法

(57)摘要

本发明的课题是,提供即使在大气中、溶液
中也能稳定地保有亚氨基阴离子(NH²⁻)的材料
的开发、及其合成方法、用途。本发明的构成是一种
钙铝石型化合物,其特征在于,注入1×
10¹⁸cm⁻³以上的浓度的亚氨基阴离子。其能够通
过在液化氨中在450℃至700℃、压力30~100MPa
的范围内对在笼中含有电子或者游离氧离子的
钙铝石型化合物进行加热处理而制备。对于该化
合物而言,活性的亚氨基阴离子的取入和作为氨
的放出容易,并且具有化学稳定性。



1. 一种钙铝石型化合物,其特征在于,注入有 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上的浓度的亚氨基阴离子。
2. 一种钙铝石型化合物的制备方法,其是权利要求1所述的钙铝石型化合物的制备方法,其特征在于,在液化氨中,在 450°C 至 700°C 、压力 $30 \sim 100 \text{MPa}$ 的范围内,对在笼中含有电子或者游离氧离子的钙铝石型化合物进行1分钟以上的加热处理。
3. 一种亚氨基阴离子供给材料,其由权利要求1所述的钙铝石型化合物构成。
4. 一种氨供给材料,其由权利要求1所述的钙铝石型化合物构成。

含有亚氨基阴离子的钙铝石型化合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含有亚氨基阴离子(NH^{2-})的钙铝石型化合物、其制备方法、及其用途。

背景技术

[0002] 含有亚氨基阴离子(NH^{2-})的金属亚氨基化合物,例如亚氨基镁(MgNH)等通过与氢反应,在不改变基本结构的情况下能够转化成氢化镁和氨基镁,由于该转化是可逆的,所以近年作为贮氢材料的前体而受到关注(非专利文献1)。

[0003] 而且,众所周知,例如, EuNH 等亚氨基化合物作为强碱促进烯烃的异构化反应等催化反应(非专利文献2)。但是,通常,由于金属亚氨基化合物反应性非常高,所以存在如果在大气中放置,则迅速分解的问题。

[0004] 另一方面,在将 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 作为构成成分的铝硅酸钙中有矿物名称为钙铝石的物质,将具有与其晶体相同类型的晶体结构的化合物称为“钙铝石型化合物”。通常,通过在将 CaCO_3 、 Al_2O_3 原料混合后,在高温(1300°C)烧成,能够合成钙铝石化合物。

[0005] 报告了钙铝石型化合物具有 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下,表示为“C12A7”)的代表组成,在其特殊的晶体内,在包含2个分子的晶胞中的66个氧离子内的2个氧离子,在形成于晶体骨架内的笼(ケージ)内的空间中作为“游离氧”而被包接(非专利文献3)。即, $2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) = \text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{55} = [\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{54}]^{4+} \cdot 2\text{O}^{2-}$, O^{2-} 被称为游离氧。

[0006] 对于钙铝石型化合物而言,构成上述代表组成的化学式的Ca的一部分或者全部也可以被选自由Li、Na、K、Mg、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ir、Ru、Rh、Pt所组成的组中的至少一种以上的典型金属元素、或者过渡金属元素取代。而且,构成上述代表组成的化学式的Al的一部分或者全部也可以被选自由B、Ga、C、Si、Fe、Ge所组成的组中的至少一种以上的典型金属元素、或者过渡金属元素取代。进一步地,构成上述代表组成的化学式的O的一部分或者全部也可以被选自由H、F、Cl、Br、Au所组成的组中的至少一种以上的典型元素、或者金属元素取代。

[0007] 由于钙铝石中含有的游离氧离子在笼内,所以直接地防止与外界环境的反应。但是,在2000年,本发明者发现了在控制环境和温度的条件下使原料进行固相反应,在笼内生成活性氧种 O^- 和 O_2^- 的方法(专利文献1)。

[0008] 而且,2003年以后,本发明者明确了在钙铝石中含有的游离氧离子可以用各种阴离子取代。特别地,如果在强的还原环境中保持C12A7,则能够用电子取代全部的游离氧离子。用电子取代游离氧离子的C12A7可以用化学式表示为 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ (以下,表示为“C12A7:e”)。而且,如此地,将阴离子被电子取代了的物质称为电子化合物,电子化合物具有表示出良好的电子传导性的特征(非专利文献4、5)。

[0009] 本发明者发现了与导电性钙铝石型化合物C12A7:e和C12A7同型的化合物 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、C12A7与 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混晶化合物及其制备方法(专利文献2)。

[0010] 而且,发现了采用对含有氧离子的C12A7(以下,表示为“C12A7:O”)的单晶(I)在碱金属或者碱土金属蒸汽中、在高温下进行退火的方法、(II)将非活性离子进行离子注入的

方法、或者(III)在还原环境中从熔融液直接固化的方法,得到与具有 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以上的传导电子的C12A7:e同型的化合物(专利文献3)。

[0011] 而且,成功对C12A7:0单晶在钛金属(Ti)蒸汽中进行退火,得到表示出金属导电性的C12A7:e,对涉及其制备方法和作为电子放射材料的用途的发明进行了专利申请(专利文献4)。

[0012] 由于C12A7:e中包接的电子在作为阳离子的晶体骨架的笼内缓慢地结合,所以能够通过电场的施加或者化学的手段而取出至外部。本发明者认为能够将取出至外部的电子用于还原反应,发明了使用包接于C12A7:e的电子将酮化合物还原,制备仲醇和二酮化合物的方法,对其进行了专利申请(专利文献5)。

[0013] 进一步地,进行了涉及用Ga或者In取代了Al的一部分的钙铝石型化合物的发明申请(专利文献6),其作为PDP保护膜材料、有机EL设备中的电荷注入材料等需要高温加热的电极材料而适用。而且,对在氢气环境下进行热处理时,得到具有 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以上的氢化物的C12A7化合物的发明进行专利申请(专利文献7)。

[0014] 另一方面,报告了在氨气流中对C12A7:0进行热处理,向笼内导入氮种的尝试。例如,博伊森(Boysen)等通过在氨气流中、950℃条件下对C12A7:0处理10小时,从而得到氮化的钙铝石(非专利文献6~8)。报告了得到的样品的含氮量在0.6至1.2重量%的范围内,从中子衍射的分析结果可知,导入氮种为1价的氨基阴离子(NH_2^-)。

[0015] 同样地,波尔福斯(Polfus)等也报告了在950℃条件下对C12A7:0进行氮化处理(非专利文献9),采用XPS(X射线光电子能谱)和GP-MS(气相质量分析法)可知, NH_2^- 被取入C12A7的笼中。进一步地,他们描述了不仅 NH_2^- 在钙铝石笼的内部被取入,而且骨架的氧离子的一部分也被3价的氮离子(N^{3-})取代。

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献

[0018] 专利文献1:日本特开2002-003218号公报;

[0019] 专利文献2:日本特开2005-314196号公报;

[0020] 专利文献3:日本再表W02005/000741号公报;

[0021] 专利文献4:日本再表W02007/060890号公报;

[0022] 专利文献5:日本特开2008-214302公报;

[0023] 专利文献6:日本特开2009-203126号公报;

[0024] 专利文献7:W02010/090266号公报。

[0025] 非专利文献

[0026] 非专利文献1:U.Ash-Kurlander,G.E.Shter,S.Kababya,A.Schmidt,and G.S.Grader,J.Phys.Chem.C,117,1237-1246,(2013);

[0027] 非专利文献2:T.Baba,G.J.Kim,Y.Ono,J.Chem.Soc.,Faraday Trans.,88,891-897,(1992);

[0028] 非专利文献3:H.B.Bartl,T.Scheller,N.Jahrb Mineral Monatsh,547,(1970);

[0029] 非专利文献4:S.Matsuishi,Y.Toda,M.Miyakawa,K.Hayashi,T.Kamiya,M.Hirano,I.Tanaka and H.Hosono,Science,301,626-629,(2003);

[0030] 非专利文献5:S.Matsuishi,T.Nomura,M.Hirano,K.Kodama,S.Shamoto and

H.Hosono, Chemistry of Materials, 21, 2589-2591, (2009);

[0031] 非专利文献6:H.Boysen, I.Kaiser-Bischoff, M.Lerch, Diffusion Fundamentals, 8, 2-1-2-8, (2008);

[0032] 非专利文献7:H.Boysen, I.Kaiser-Bischoff, M.Lerch, S.Berendts, A.Borger, D.M.Trots, M.Hoelzel, A.Senyshyn, ZEITSCHRIFT fur RISTALLOGRAPHIE suppl., 30, 323-328, (2009);

[0033] 非专利文献8:H.Boysen, I.Kaiser-Bischoff, M.Lerch, S.Berendts, M.Hoelzel, A.Senyshyn, Acta Physica Polonica A, 117, 38-41, (2010);

[0034] 非专利文献9:J.M.Polfus, K.Toyoura, C.H.Hervoques, M.F.Sunding, I.Tanaka, R.Haugsrud, Journal of Material Chemistry, 22, 15828-15835, (2012)。

发明内容

[0035] 发明要解决的问题

[0036] 由于金属亚氨基化合物表示出储氢特性、强碱性,所以金属亚氨基化合物能够作为贮氢材料、固体碱催化剂等应用,但是由于现有的金属亚氨基化合物与大气中的水蒸汽等迅速地反应分解,所以难以作为功能性材料而进行实用。本发明的课题在于,提供即使在大气中、溶液中也能稳定地保有亚氨基阴离子(NH^{2-})的材料的开发、及其合成方法、用途。

[0037] 解决问题的技术方案

[0038] 本发明者对在C12A7化合物的笼中能够导入的新的阴离子的可能性反复地进行了精心研究,结果发现:在一定温度范围的液化氨中浸渍的钙铝石型化合物具有能将亚氨基阴离子取入至笼内的特性。即,由于C12A7笼的大小为约 4\AA ,而且,亚氨基阴离子的大小为约 3\AA ,所以认为通过本发明的处理,亚氨基阴离子被取入至笼内。

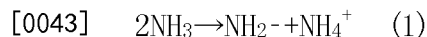
[0039] 通过本发明,能够首次合成即使在空气中、溶剂中也稳定的含有亚氨基阴离子的化合物,能够提供实用的无机亚氨基化合物。注入了本发明的亚氨基阴离子的钙铝石型化合物的最大NH含量为约0.26重量%,相当于NH浓度为约 $2.7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。而且,对于该钙铝石型化合物而言,从升温脱附测定的结果(图1)表示出至 500°C 左右是稳定的,如果高于该温度,则亚氨基阴离子作为氨而被放出($\text{NH}^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-} + \text{NH}_3$, 或者 $\text{NH}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow 4\text{e}^- + \text{NH}_3$)的特性。

[0040] 已知对于不具有笼结构的氧化钙、氧化铝、或者它们的复合氧化物,即使同样地浸渍于液化氨中进行加热处理,亚氨基阴离子也不被取入。另一方面,在C12A7化合物的情况中,通过液化氨处理,能够注入亚氨基阴离子。由此,认为亚氨基阴离子的包接导致钙铝石型化合物中特征的纳米多孔笼结构。而且,亚氨基阴离子能够与母体的笼中含有的阴离子种无关地被注入。

[0041] 而且,从在大气中的暴露试验、向有机溶剂的浸渍试验也明确了,含有亚氨基阴离子的钙铝石型化合物在大气中、有机溶剂内是稳定的。从以上的结果可知,根据本发明,能够将包含 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上的浓度的 NH^{2-} 且具有化学稳定性的亚氨基阴离子注入钙铝石型化合物。在钙铝石型化合物中,理论上最大能够导入约 $1.1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 的 NH^{2-} ,但是具有其0.1%左右的含量,就能实现各种应用。

[0042] 在本发明的方法的高温液化氨处理法中,存在以下两个优点。第一,能够在高压下与高密度的氨接触。即,能够提高反应效率。而且,也考虑在高温高压条件下,通过自解离

(Autoprotolysis), 如式1所示, 能够生成活性的亚氨基阴离子, 促进与钙铝石型化合物的反应的可能性。第二, 由于使用高压容器在密闭系统中进行反应, 所以能够回收氨, 重复使用未反应的氨。



[0044] 发明效果

[0045] 对于通过本发明得到的化合物而言, 活性的亚氨基阴离子的取入和作为氨的放出容易, 并且具有化学稳定性。因此, 作为亚氨基阴离子供给材料(氨化试剂), 能够应用于有机化学合成。而且, 作为氨供给体, 例如, 在还原反应(例如NO_x还原)等其他的化学反应中也能利用。

附图说明

[0046] 图1是本发明的化合物的升温脱附光谱。

[0047] 图2是用于合成本发明的化合物的低热合成装置的概略图。

[0048] 图3是本发明的化合物的拉曼光谱。

[0049] 图4是本发明的化合物的¹H MAS NMR光谱。

[0050] 图5是将本发明的化合物在大气环境中保存的评价试验1、在有机溶剂中浸渍的评价试验2、3后的拉曼光谱。

具体实施方式

[0051] 以下, 对10¹⁸cm⁻³以上的含有亚氨基阴离子的钙铝石型化合物(以下, 称为“本发明的化合物”)及其制备方法进行详细的说明。

[0052] <钙铝石型化合物基材的制备>

[0053] 以下, 对钙铝石型化合物的代表组成, 即C12A7进行具体的说明, 但是本发明不限于C12A7, 能够适用于将Ca取代为Sr的12SrO · 7Al₂O₃等与C12A7的晶体结构同型的全部钙铝石型化合物。由用于本发明的起始材料的C12A7构成的基材, 除粉末以外还可以是多孔体、固体烧结体、薄膜、固体单晶等成型体, 成型体的形状也可以是任意一种形状。而且, 也可以将由其他物质构成的载体所负载的C12A7作为基材使用。

[0054] C12A7的原料通过固相法、水热法、溶胶凝胶法等合成。水热反应是与100℃以上、1气压以上的高温高压下的水相关的反应, 在低温下通过短时间的反应, 能够合成陶瓷粉末。通过使用水热合成法, 得到比表面积大的(20~60m²g⁻¹左右)的C12A7粉末。例如, 成为C12A7的前体的氢氧化物, 即Ca₃Al₂(OH)₁₂和氢氧化铝能够通过将水和氢氧化钙、氢氧化铝以化学计量组成混合, 例如在150℃条件下加热6小时左右而得到。在750~900℃条件下对该粉末进行真空排气处理时, 得到C12A7。而且, 由于能够除去吸附水、表面羟基、笼内的OH⁻等, 所以能够防止在注入电子的工序中的还原剂的失活。

[0055] <使传导电子、氢阴离子包含于C12A7基材中的工序>

[0056] 在制备包含了传导电子的C12A7的粉末的情况下, 在还原环境下对化学当量组成的C12A7的原料的粉末进行加热即可。对于包含传导电子的C12A7的多孔体、固体烧结体而言, 在对化学当量组成的C12A7的原料粉末进行成形后, 与Ca、CaH₂、Ti等在还原环境下加热即可。除薄膜、固体单晶以外的基材可以不经含有传导电子的C12A7基材的制备, 而是

从原料直接制备含有传导电子的C12A7基材。包含氢阴离子的C12A7基材也同样地,如果在氢气流下、与Ca等在还原环境下加热,则能够合成粉末、多孔体、固体烧结体。

[0057] 对于含有传导电子的C12A7的薄膜而言,将C12A7的固体烧结体用于靶,通过脉冲激光沉积(PLD)法、溅射法、等离子喷镀法等,在500℃以上对在MgO、Y₃Al₅O₁₂等基板上成膜的C12A7的薄膜进行加热,同时再次通过PLD法沉积C12A7薄膜,能够一体化地制备。在再次的PLD法中,等离子化的C12A7作为还原剂发挥作用,该薄膜中含有传导电子。含有氢阴离子的C12A7的薄膜也能够同样地合成。

[0058] 另外,对于含有传导电子的C12A7的固体单晶而言,通过对在1600℃左右将C12A7的原料粉末熔化了了的熔融液进行拉升(CZ法),从而制备C12A7单晶,在抽成真空的玻璃管中,将该单晶与金属Ca粉末或者Ti粉末等一起封入,在还原环境下加热,使该固体单晶中含有传导电子即可。含有氢阴离子的C12A7的固体单晶也可以同样地合成。

[0059] 也可以将固体烧结体或者固体单晶的含有传导电子或者氢阴离子的C12A7加工为粉末。使用在乳钵中的粉碎、采用喷射式粉碎机的粉碎等,能够进行粉末加工。对于粉末的大小,没有特别的限定,通过这些方法,得到粒子直径在100nm~1mm左右的范围内分布的粒子。通过这些方法,能够制备含有 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以上的传导电子或者氢阴离子的C12A7。

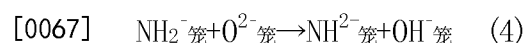
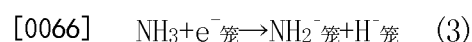
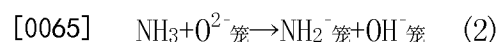
[0060] 另外,通过制备法,与粉末、多孔体、固体烧结体、薄膜、固体单晶无关,存在从这些基材的表面部失去传导电子的情况。在该情况下,在真空、非活性气体中、或者还原环境下,在900℃以上~低于该化合物的熔点(1250℃)的条件下进行加热,能够使至基材的最外表面含有 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以上的传导电子。

[0061] <使钙铝石型化合物中含有亚氨基阴离子的工序>

[0062] 在制造本发明的化合物时,使用氨热装置等高压容器,在液化氨中在450~700℃的范围、更优选为450~650℃的范围内进行浸渍处理即可。在浸渍处理温度为400℃以下时,亚氨基阴离子不注入钙铝石型化合物中。而且,在超过700℃温度时,进行液体氨的分解反应,所以不优选。

[0063] 相对于氨,液氨中的钙铝石的浓度为0.05至50重量%,优选为0.5至20重量%,更优选为1至10重量%。如果浓度低于0.05重量%,则虽然亚氨基离子以高效率导入至笼内,但是在效率方面不优选。另一方面,如果浓度超过50重量%,则亚氨基离子的导入需要长时间,所以不优选。对于处理时间而言,根据处理温度、液氨中的钙铝石浓度的条件,不能笼统地确定,但是只要是在规定温度条件下1分钟以上即可。

[0064] 认为亚氨基阴离子的注入如下所述地进行。如式2或者式3所示,氨与包接于钙铝石型化合物的骨架内的氧离子(O^{2-})或者电子(e^-)反应,给出氨基阴离子。进一步地,如式4、5所示,氨基阴离子与包接于骨架内的氧离子(O^{2-})或者电子(e^-)反应,给出亚氨基阴离子,氧离子(O^{2-})或者电子(e^-)被亚氨基阴离子取代。认为与以往的气相氨处理相比,由于反应压力约高500倍,所以进行至生成式4和式5的亚氨基阴离子的反应。



[0069] 由有机金属络合物、超分子、沸石等纳米多孔材料引起的纳米包接化对于不稳定

化学种的稳定化、储藏是有效的,但是,特别是稳定地包接亚氨基化合物的方法是未知的。而且,此次首次通过钙铝石化合物,成功进行了活性亚氨基阴离子的包接化。这意味着成功进行了活性N1化学种(具有C-N键生成能的氮化有机反应试剂)的储藏。

[0070] 本发明的注入了亚氨基阴离子的钙铝石型化合物,例如,能够应用于基于具有不饱和键的烯烃的氢胺化的伯胺合成等。通常,在卤化烷基与氨的反应中,生成的胺的亲核性高,进行依次的烷基化,得不到伯胺。与此相对,由于选择性地使亚氨基阴离子对亲核部,例如,对双键反应,所以能够实现选择性地反应。

[0071] 而且,在高温下放出氨的特性是现有的材料所不具备的特性。这意味着能够用于在高温下的还原反应,例如,对NO_x还原等催化反应,能够发挥助催化剂的作用。

[0072] 以下,基于实施例对本发明进行详细的说明。图2表示在实验中使用的氨热装置的概要。本装置由涡轮分子泵1、氨气瓶2、反应器3、排气口构成。而且,为了进行气体流量的调整、安全的运行,也使用质量流动控制器4、截止阀5、安全阀6。低热处理首先对系统内进行排气,然后将规定量的氨封入,进行运行。

[0073] 实施例1

[0074] <含有氧离子的C12A7化合物的制备>

[0075] 混合CaCO₃和Al₂O₃的各粉末以使Ca与Al₂的比例为12:7,在氧化铝坩埚中,在1300℃条件下加热6小时。用氧化铝乳钵粉碎所得到的粉末(表示为C12A7:O)。

[0076] <含有传导电子的C12A7化合物的制备>

[0077] 进一步地在1350℃条件下对上述得到的C12A7:O加热24小时,然后,插入至氧化硅玻璃管内,在 1×10^{-4} Pa的真空中,与等量的金属Ti粉末一起在1100℃条件下加热24小时。反应后,将附着于表面的TiO_x机械地除去。得到的C12A7:e的传导电子浓度为约 $1.1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 。

[0078] <含氮阴离子的定量方法>

[0079] 根据非专利文献10和11,通过离子色谱法或者升温脱附气体分析求出试样中的氮阴离子量。另外,含NH²⁻浓度和含NH重量能够从化学式 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot x\text{NH}^2$ ($x=0-2$)简单地计算, $x=2$ 时,含NH²⁻浓度为 $1.14 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$,含NH重量为1.08wt%。

[0080] 非专利文献10:F.Hayashi,K.Ishizu,M.Iwamoto,Journal of American Ceramic Society,93,104-110(2010)。

[0081] 非专利文献11:F.Hayashi,Y.Toda,Y.Kanie,M.Kitano,Y.Inoue,T.Yokoyama,M.Hara,H.Hosono,Chemical Science,4,3124-3130(2013)。

[0082] 在前者的情况下,将5~30mg的样品溶解于盐酸或者氢氟酸中,通过导电度检测器(CDD-10A)搭载岛津制离子色谱法分析生成的铵离子。检测极限为0.001重量%,这相当于氮阴离子浓度 $0.01 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。而且,在后者的情况下,将0.5~10mg的样品放入至电子科学制TDS1200的装置,以12℃/分钟的升温速度进行脱附气体的升温分析。结果表示于图1。检测极限为0.0001重量%,这相当于氮阴离子浓度 $0.001 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。

[0083] <液化氨处理>

[0084] 将200mg的C12A7:e和约5g的液体NH₃装入哈斯特洛伊(ハステロイ)制高压釜(10ml,高压釜工程公司),在500℃、45MPa的条件下反应3小时。但是,关于压力值,根据封入NH₃量、装置的死体积大幅地变动。如果试样浸渍于超临界NH₃,则压力值对本反应没有大的

影响。以下,在实施例2~4、比较例1~4中也是同样的。表1表示分析结果。 NH^{2-} 含量为0.021重量%,含 NH^{2-} 浓度为 $0.22 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。

[0085] 实施例2

[0086] 除了将反应温度设为 600°C ,将反应压力设为55MPa以外,通过与实施例1相同的方法制备含有亚氨基阴离子的钙铝石型化合物。将分析结果表示于表1。 NH^{2-} 含量为0.239重量%,含 NH^{2-} 浓度为 $2.53 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。

[0087] 实施例3

[0088] 除了将反应温度设为 450°C ,将反应压力设为40MPa以外,通过与实施例1相同方法制备含有亚氨基阴离子的钙铝石型化合物。将分析结果表示于表1。 NH^{2-} 含量为0.010重量%,含 NH^{2-} 浓度为 $0.11 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。

[0089] 实施例4

[0090] 除了将起始原料设为C12A7:0以外,通过与实施例2相同的方法制备含有亚氨基阴离子的钙铝石型化合物。将分析结果表示于表1。 NH^{2-} 含量为0.256重量%,含 NH^{2-} 浓度为 $2.71 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。

[0091] [比较例1]

[0092] 除了将反应温度设为 400°C ,将反应压力设为35MPa以外,通过与实施例1相同的方法制备含有亚氨基阴离子的钙铝石型化合物。将结果表示于表1。完全没有检测出导入氮种。

[0093] [比较例2]

[0094] 除了使用CaO代替C12A7:e粉末以外,通过与实施例2相同的方法制备含有亚氨基阴离子的钙铝石型化合物。将结果表示于表1。此时,与比较例1相同地没有检测出导入氮种。

[0095] [比较例3]

[0096] 除了使用 Al_2O_3 代替C12A7:e粉末以外,通过与实施例2相同的方法制备含有亚氨基阴离子的钙铝石型化合物。将结果表示于表1。与比较例1、2相同地,没有检测出含氮种。

[0097] [比较例4]

[0098] 除了使用 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 代替C12A7:e粉末以外,通过与实施例2相同的方法制备含有亚氨基阴离子的钙铝石型化合物。将结果表示于表1。与比较例1~3相同地没有检测出含氮种。

[0099] [表1]

[0100]

	母体	温度/ °C	压力 /MPa	NH ²⁻	
				重量/wt%	浓度/10 ²⁰ cm ⁻³
实施例 1	C12A7:e	500	45	0.021	0.22
实施例 2	C12A7:e	600	55	0.239	2.53
实施例 3	C12A7:e	450	40	0.010	0.11
实施例 4	C12A7:O	600	55	0.256	2.71
比较例 1	C12A7:e	400	35	0.000	0
比较例 2	CaO	600	55	0.000	0
比较例 3	Al ₂ O ₃	600	55	0.000	0
比较例 4	CaO Al ₂ O ₃	600	55	0.000	0

[0101] 在图3中表示实施例2、4以及比较例1、3、4中得到的液化氨处理试样的拉曼光谱。对于在实施例2、3中得到的试样而言,在3210cm⁻¹观察到归属于NH²⁻离子的1个尖锐的信号,但是对于在比较例1、3、4中得到的试样而言,看不到来自NH²⁻的信号。即,确认了只有具有钙铝石结构的化合物含有NH²⁻。

[0102] 在图4中表示实施例4中得到的试样的¹H MAS NMR。另外,在本试样的制备中,使用¹⁵NH₃代替¹⁴NH₃。在反应前的C12A7:O的试样中,在-0.7ppm附近的强度弱,根据非专利文献12,能够看见归属于OH⁻的信号。通过进行氨处理,该来自OH⁻的信号强度变高,并另外在+5.2ppm和-1.5ppm观察到信号。前者 and 后者分别归属于H⁺和NH²⁻。

[0103] 非专利文献12:K.Hayashi, Journal of Solid State Chemistry, 184, 1428-1432 (2011)。

[0104] [评价试验1]

[0105] 为了评价在大气中的稳定性,使用实施例4中得到的试样,在室温下在大气中暴露40天。40天后的试样中的NH²⁻浓度为2.65×10²⁰cm⁻³。

[0106] [评价试验2]

[0107] 为了评价在质子性极性溶剂中的稳定性,将在实施例4中得到的试样分散于甲醇(MeOH)溶剂中,搅拌10分钟,然后,在室温下放置10分钟。MeOH溶剂处理后的试样中的NH²⁻浓度为2.60×10²⁰cm⁻³。

[0108] [评价试验3]

[0109] 为了评价在非质子性极性有机溶剂中的稳定性,将实施例4中得到的试样分散于四氢呋喃(THF),搅拌10分钟,然后,在室温下放置10分钟。THF溶剂处理后的试样中的NH²⁻浓度为2.63×10²⁰cm⁻³。

[0110] 在表2中,总结了处理前和处理后的试样的含NH²⁻的重量和浓度。如实施例4所示,反应前的NH²⁻浓度为2.71×10²⁰cm⁻³。另一方面,如评价试验1~3所示,反应后的NH²⁻浓度为2.60~2.65×10²⁰cm⁻³。反应前后的减少量仅为4~8%左右,表示出在空气中、有机溶剂中是稳定的。

[0111] [表2]

[0112]

	环境	时间	温度/°C	NH ²⁻	
				重量/wt%	浓度/10 ²⁰ cm ⁻³
评价试验 1	空气	40 天	25	0.250	2.65
评价试验 2	MeOH	10 分钟	25	0.246	2.60
评价试验 3	THF	10 分钟	25	0.248	2.63

[0113] 在图5中表示进行了评价试验1~3后的试样的拉曼光谱,与处理前的试样的光谱(实施例4)进行了比较。在反应前后,来自NH²⁻的信号的形状、强度几乎没有变化,从拉曼分光测定明确了笼内的亚氨基阴离子即使在大气中或者有机溶剂中也能够稳定地存在。

[0114] 工业实用性

[0115] 通过本发明表示出了能够将活性的亚氨基阴离子限制在固体中。认为包接亚氨基阴离子由于其化学结构而具有高亲核性。通过升温脱附实验发现,一直到500°C附近含有亚氨基的钙铝石型化合物是稳定的,所以期待含有亚氨基的钙铝石型化合物能够用作生成在有机合成化学中重要的C-N键的有机反应试剂。而且,在500°C以上含氮种能够作为氨被释放出(图1)。

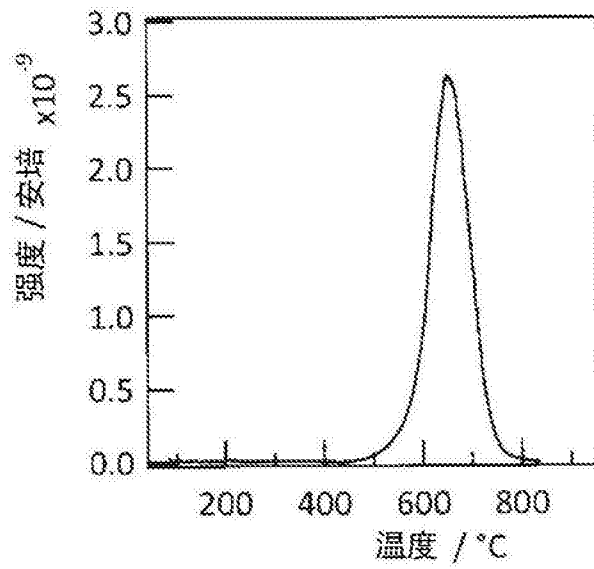


图1

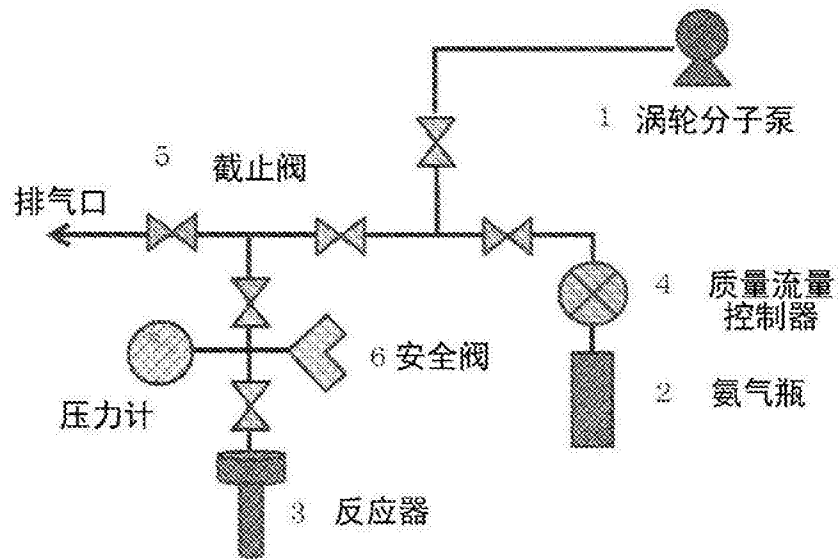


图2

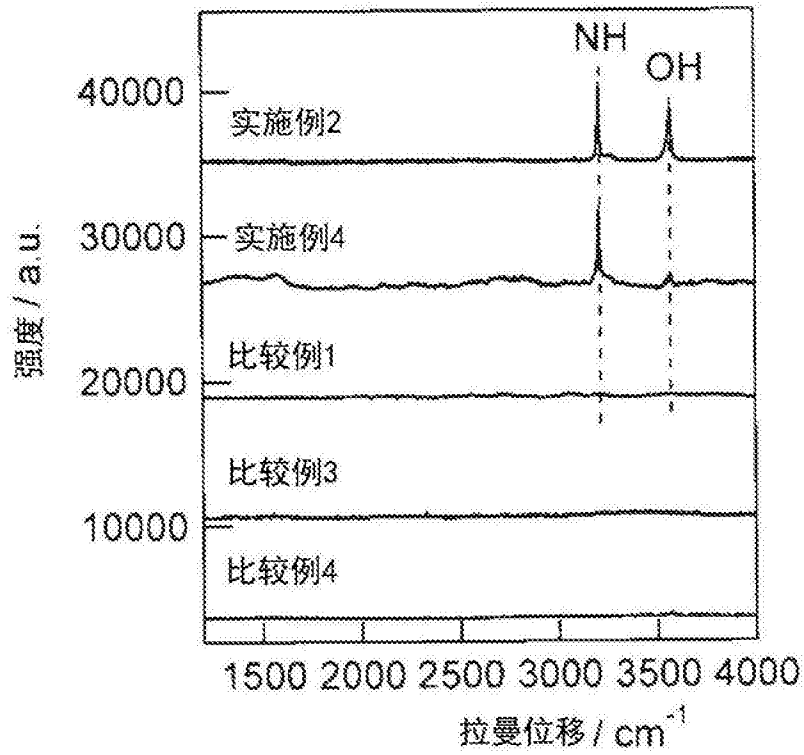


图3

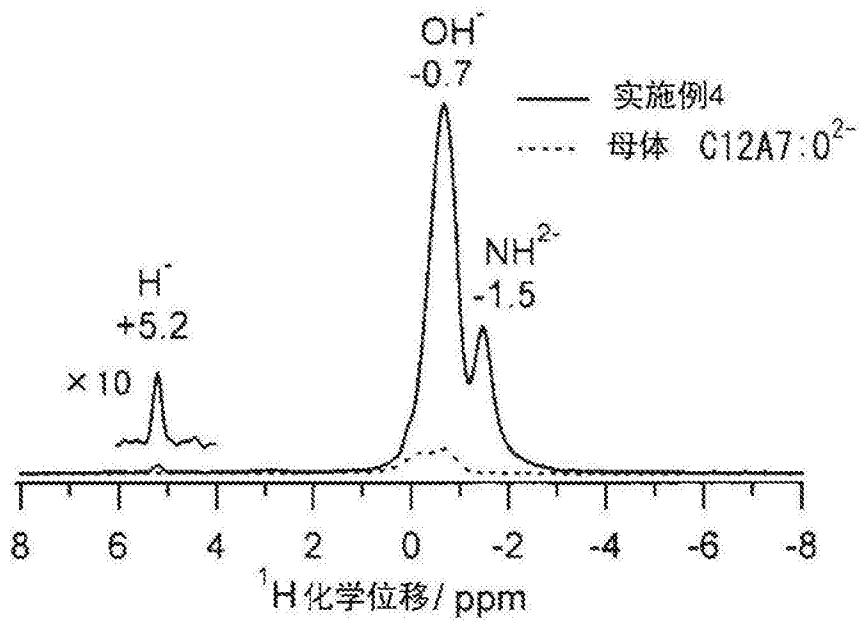


图4

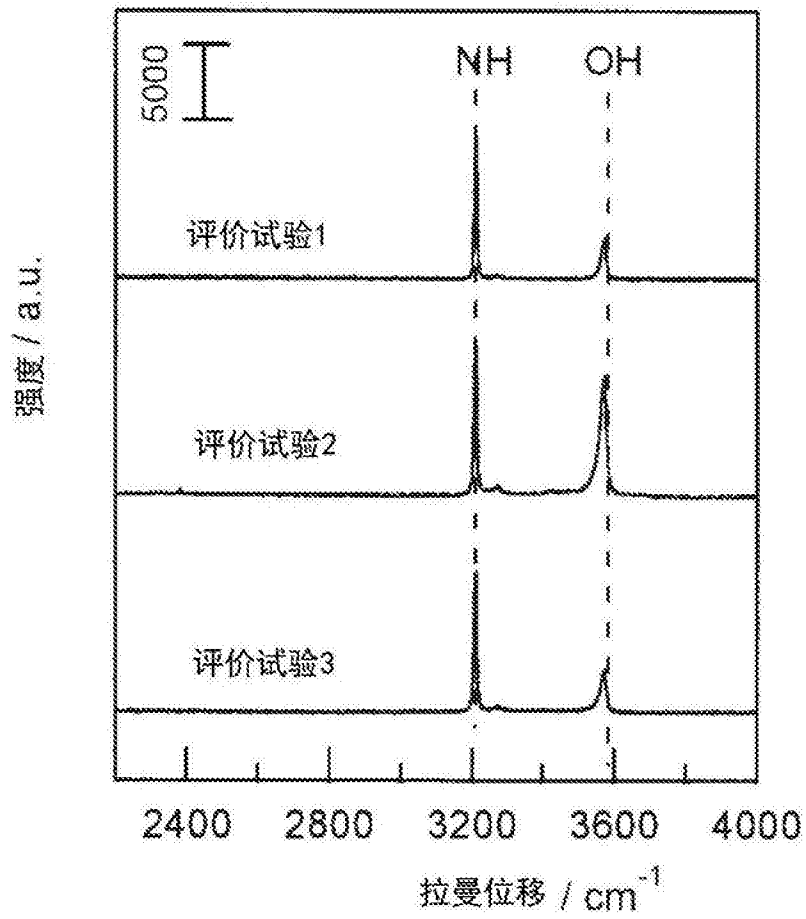


图5