

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14474

研究課題名(和文)立方晶窒化ホウ素の固体酸塩基触媒への応用

研究課題名(英文)Application of boron nitride as solid acid-base catalyst

研究代表者

高垣 敦 (Takagaki, Atsushi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：30456157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では酸塩基性を有する新規固体触媒として窒化ホウ素に注目した。窒化ホウ素をボールミル処理すると、表面積が3から400m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>まで大きく変化した。層状構造の崩壊に加えて、エッジサイトにアミノ基と水酸基が同時に形成されることをFTIR、XPSおよび固体プロトンNMR測定により明らかにした。これらは弱いブレンステッド塩基点と酸点であるが、ニトロアルドール反応において良好な活性および高いニトロアルケン選択性を示した。またボールミル処理窒化ホウ素は室温でのクネーベナゲル縮合反応にも高い活性を示した。適切な処理により窒化ホウ素が塩基性と酸性を有する固体酸塩基触媒として機能することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This work explores the use of boron nitride as a novel catalyst with base and acid functionalities. For use as a solid catalyst, the layered structure of h-BN was disrupted by ball-milling, exposing boron and nitrogen edge-sites as well as increasing the surface area from 3 to ca. 400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. FTIR, XPS and <sup>1</sup>H MAS NMR measurements indicated simultaneous and adjacent formation of amino and hydroxyl groups by milling, which function as Brønsted base and acid sites, respectively. Despite its weak basicity, the ball-milled h-BN showed high activity and selectivity toward beta-nitroalkenes for the nitroaldol reaction and the Knoevenagel condensation, whereas non-treated h-BN did not show activity. This study shows the high catalytic activity of BN, a solid catalyst with moderate basicity and weak acidity.

研究分野：触媒化学

キーワード：窒化ホウ素 ニトロアルドール反応 クネーベナゲル縮合反応 固体酸塩基触媒 反応機構

### 1. 研究開始当初の背景

新しい構造や機能を有する固体酸触媒は最近においても次々と開発されているものの(例えば、スルホン化カーボン、水中ルイス酸、金属有機構造体(MOF))、一方で固体塩基触媒の例は少ない。固体塩基触媒には、アルカリ土類酸化物・複水酸化物、希土類酸化物などがあるが、これらは前処理として高温排気が必要で、二酸化炭素や水の被毒による活性低下が著しいために厳密な反応条件を必要とする。このような状況を鑑み、従来とは異なるタイプの新しい固体塩基触媒を開発する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、新しい固体酸塩基触媒として窒化ホウ素に着目し、酸塩基点を発現するための合成処理方法の検討や、その触媒作用について明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 触媒の作製

市販の六方晶窒化ホウ素 h-BN を空气中、遊星ボールミル処理を行った。0.8 g の h-BN を直径 10 mm のジルコニアボール 6 個とともにジルコニア製容器に加えた。遊星ボールミル処理は乾式で、400 rpm にて 12 時間行った。

#### (2) キャラクターゼーション

作製した触媒のキャラクターゼーションとして窒素吸着、XRD、XPS、FTIR、固体プロトン NMR 測定を行った。また、固体酸塩基性の評価として、プローブ分子を用いた固体 NMR 測定を行った。固体酸性にはトリメチルホスフィンオキシドをプローブとして、固体塩基性にはピロールをプローブとして用い、<sup>31</sup>P や <sup>1</sup>H のシグナルのシフトを観察した。

#### (3) 触媒活性評価

作製した触媒の活性はニトロアルドール反応とクネーベナゲル縮合反応にて評価した。ニトロアルドール反応は *p*-メトキシベンズアルデヒド(0.5 mmol)、ニトロメタン(1.25 mmol)、*n*-デカン(0.1 mmol)、トルエン(2 mL)の溶液に触媒 50 mg を加え、100 にて 8 時間反応させた。また、クネーベナゲル縮合反応は、アルデヒド(0.5 mmol)、マロニトリル(0.5 mmol)、*n*-デカン(0.1 mmol)、トルエン(2 mL)の溶液に触媒 50 mg を加え、室温にて 90 分反応させた。生成物の定性、定量は GC-FID および GCMS にて行った。

### 4. 研究成果

#### (1) ボールミル処理した窒化ホウ素の諸物性

市販の窒化ホウ素の BET 比表面積は 3 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> であった。遊星ボールミル処理により、表面積は大きく増大した。6 時間処理では 227 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、12 時間処理では 404 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、24 時間処理では 155 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> となった。これに伴い、細孔容積は 0.02 0.47 0.50 0.30 mL g<sup>-1</sup> へと変化した。

図 1 にボールミル処理前後の XRD パターンを示す。層状構造に由来した 26.6° を中心に強いピーク(002)が見られた。またボールミル処理前では、面内構造に由来したピーク((100)、(101)、(102))が明瞭に観察された。これに対し、ボールミル処理後では、これら全てのピーク強度は弱まった。バルクの構造が崩壊したことが示された。ただし、(002)のピーク位置は変化しておらず、層間の距離は維持されていることがわかった。

図 2 にボールミル処理前後の FTIR スペクトルを示す。ボールミル処理前後の両者のサンプルにおいて六方晶窒化ホウ素を示す強い吸収が 1378 cm<sup>-1</sup> と 816 cm<sup>-1</sup> に見られた。これに加えて、ボールミル処理では 3400 cm<sup>-1</sup> と 3200 cm<sup>-1</sup> にブロードな吸収が観測された。これらは O-H および N-H 伸縮振動に帰属され、ボールミル処理により水酸基およびアミノ基が形成されたことがわかった(図 3)。

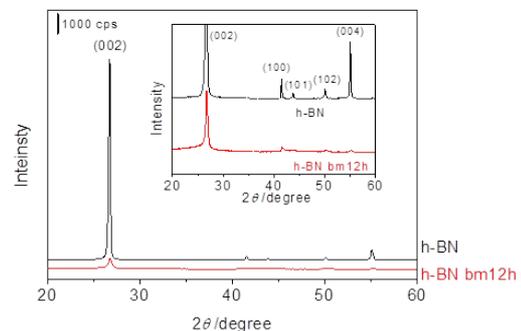


図 1. ボールミル処理前後の窒化ホウ素の XRD パターン

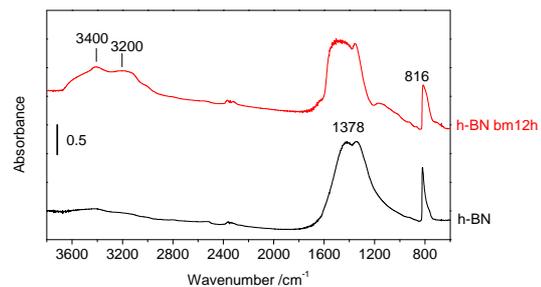


図 2. ボールミル処理前後の窒化ホウ素の FTIR スペクトル

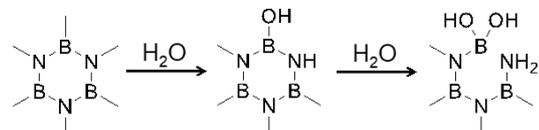
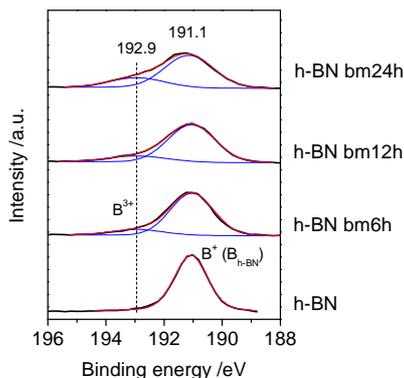


図 3. 水酸基およびアミノ基の形成

次に図 4 に XPS 測定の結果を示す。B 1s スペクトルでは、ボールミル処理前のサンプルは 191.1 eV にひとつのピークしか見られなかったのに対し、ボールミル処理をすると、192.9 eV にもピークが現れ、処理時間とともに

に増加した。このピークは酸化したホウ素 ( $B^{3+}$ ) に帰属された。N1s スペクトルでは、ボールミル処理後にブロードになり、2つの成分からなることが示唆された。

(A) B 1s



(B) N 1s

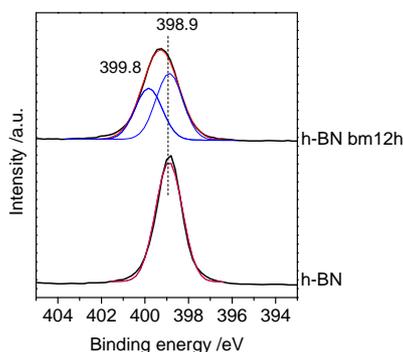


図4．ボールミル処理前後の窒化ホウ素の XPS スペクトル

図5に固体プロトン NMR スペクトルを示す。ボールミル処理前ではプロトンがほとんどなく、空ローターとほぼ同じであった。一方、ボールミル処理後では6.7 ppmと3.7 ppmをピークとする2成分のシグナルが観測された。それぞれは-OH基、-NH<sub>2</sub>基と帰属した。

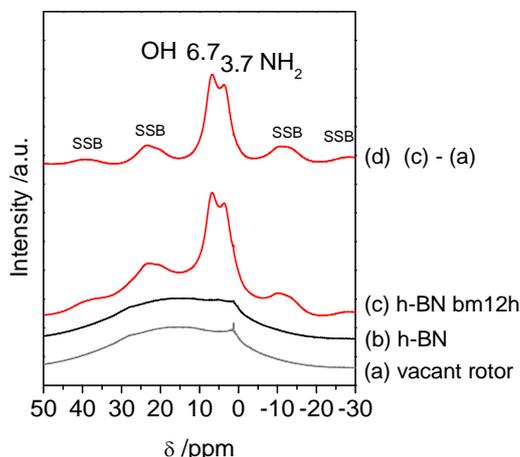


図5．ボールミル処理前後の窒化ホウ素の <sup>1</sup>H MAS NMR スペクトル

(2) ボールミル処理した窒化ホウ素の固体塩基性

ピロール吸着 <sup>1</sup>H MAS NMR スペクトルを図6に示す。固体塩基試料上に吸着したピロールのN-Hのプロトンの化学シフトを測定することで、固体試料の塩基性を評価した。ボールミル処理した窒化ホウ素にピロールを吸着させたところ、9.5 ppmにピロール由来N-Hのシグナルが観測された。文献によるとLiY、KY、KXゼオライトでは、8.4、9.7、11.5 ppmにシグナルが観測される。そのため、ボールミル窒化ホウ素はKYゼオライトと同程度の塩基点を有していることがわかった。

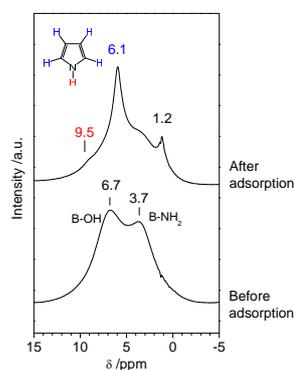


図6．ピロールを吸着したボールミル窒化ホウ素の <sup>1</sup>H MAS NMR スペクトル

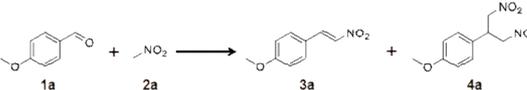
トリメチルホスフィンオキシド (TMPO) 吸着 <sup>31</sup>P MAS NMR スペクトルを図7に示す。固体酸試料上に吸着したTMPOの<sup>31</sup>P化学シフトを測定することで、固体試料の酸性を評価した。ボールミル処理した窒化ホウ素にTMPOを吸着させたところ、63 ppmにシグナルが観測された。これはボールミル処理窒化ホウ素がHYゼオライトと同程度の酸点を有していることを示す。

(3) ボールミル処理した窒化ホウ素の触媒活性

ニトロアルドール反応の結果を表1に示す。ボールミル処理前の窒化ホウ素では活性を示さなかった。一方で、ボールミル処理を行った窒化ホウ素ではニトロアルドール反応に良好な活性を示した。ニトロアルケンの選択率は76-79%であった。転化率はボールミル処理12時間のサンプルが最も高く84%に達した。また、水を加えた場合、活性は低下することがなく、転化率は90%であった。高温で焼成した酸化マグネシウムやハイドロタルサイトと同反応条件で用いたところ、転化率、ニトロアルケン選択率ともに低かった。このように、ボールミル処理した窒化ホウ素は従来の代表的な固体塩基触媒には見られない良好な活性を示した。また、ホウ酸、ブチルアミン、およびそれらを混合した場合の

いずれにおいても窒化ホウ素のような活性が見られなかった。

表1. ボールミル処理窒化ホウ素によるニトロアルドール反応



Entry	Catalyst	Base	amount	1a Conv. /%	Select. /%		TOF /h <sup>-1</sup>
					3a	4a	
1	h-BN	0		9	<1	0	-
2	h-BN bm6h	0.21		25	79	<1	1.7
3	h-BN bm12h	0.37		84	77	<1	6.2
4 <sup>d</sup>	h-BN bm12h	0.37		90	79	4	7.8
5 <sup>e</sup>	h-BN bm12h	0.37		51	72	<1	2.4
6	h-BN bm24h	0.29		45	76	<1	2.6
7	MgO <sup>f</sup>	0.31		13	38	62	0.6
8	Hydrotalcite <sup>e</sup>	2.03		16	31	69	0.1
9	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> <sup>g</sup>	-		6	0	0	-
10	<i>n</i> -Butylamine <sup>h</sup>	-		9	27	0	0.1
11	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	+ <i>n</i> -		9	8	0	0.1

ボールミル処理した窒化ホウ素の固体塩基性は弱いに関わらず、焼成した MgO よりも高い活性を示すことから、窒化ホウ素では酸塩基両機能が反応に寄与していると考えられる。想定される反応ステップを図7に示す。最初に窒化ホウ素のアミノ基によるニトロメタンからのプロトンの引き抜きが起こる。次に、ベンズアルデヒドのアルデヒド基に窒化ホウ素のアミノ基が求核攻撃し、イミン中間体が生成する。このとき、共存する水酸基がアルデヒドのカルボニル基を分極させることで、イミン生成を促進させる。その後、脱プロトン化したニトロメタンと反応し、生成物が脱離する。

CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> と CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> を用いて反応を行い、反応速度を測定したところ、速度定数の比 ( $k_D/k_H$ ) は 100 にて 3.1、80 にて 3.5 となり、1 より大きかった。このことからニトロメタンからのプロトン引き抜きが本反応の律速段階であることがわかった。次に、置換基の異なるアルデヒドを用いて反応を行った。図8にハメットプロットを示す。ハメットの置換基定数に対して、反応速度定数は負の傾きが得られた。パラ位に電子供与基がある場合に反応性が向上した。電子供与基によってカルボニル基が分極し、これと窒化ホウ素の酸性水酸基が相互作用しやすくなるため、反応性が向上したと考えられる。これらの結果から、ボールミル処理した窒化ホウ素は酸塩基両機能を有しており、ニトロアルドール反応に良好な活性を示すことが明らかになった。

クネーベナゲル縮合反応では、ベンズアルデヒドやフルフラールを基質とした場合、非常に高い生成物収率が得られた。また、ブタナルやピバルアルデヒドを基質とした場合でも活性を示した。

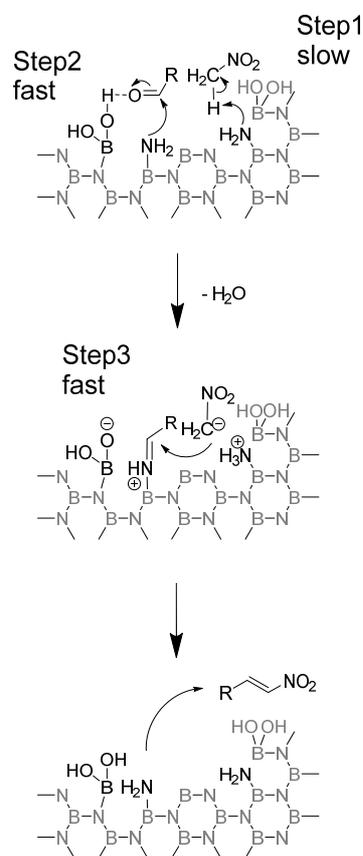


図7. ボールミル処理窒化ホウ素によるニトロアルドール反応の反応ステップ

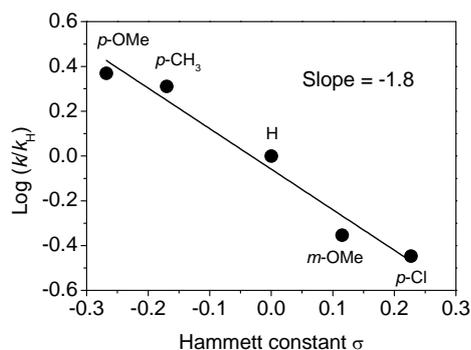


図8. ハメットプロット

表2. クネーベナゲル縮合反応

Entry	Substrate 1b	Product 3b	3b Yield /%
1			92
2			100
3			38
4			100
5			70
6b			34

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

高垣 敦 (TAKAGAKI, Atsushi)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号：30456157

〔雑誌論文〕(計2件)

Torii Shusaku, Jimura Keiko, Hayashi Shigenobu, Kikuchi Ryuji, Oyama S. Ted, Takagaki Atsushi, Utilization of hexagonal boron nitride as a solid acid-base bifunctional catalyst, Journal of Catalysis, 査読有, Vol.355, 2017, 176-184  
DOI: 10.1016/j.jcat.2017.09.013

Goto Hiroshi, Takagaki Atsushi, Kikuchi Ryuji, Oyama S. Ted, Hydrogenation of 2,5-dimethylfuran on hexagonal-boron nitride- and silica-supported platinum catalysts, Applied Catalysis A: General, 査読有, Vol.548, 2017, 122-127  
DOI: 10.1016/j.apcata.2017.06.041

〔学会発表〕(計6件)

高垣敦、後藤広志、菊地隆司、Oyama S. Ted、シリカおよび窒化ホウ素担持白金触媒による2,5-ジメチルフランの水素化反応、触媒学会第122回触媒討論会、2018

Takagaki Atsushi、Torii Shusaku、Jimura Keiko、Hayashi Shigenobu、Kikuchi Ryuji、Oyama S. Ted、Hexagonal Boron Nitride as a New Solid Acid-Base Catalyst、16<sup>th</sup> Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis、2018

高垣敦、鳥居修作、治村圭子、林繁信、菊地隆司、Oyama S. Ted、固体塩基触媒としての六方晶窒化ホウ素、触媒学会第120回触媒討論会、2018

難波翔一郎、高垣敦、林繁信、菊地隆司、Oyama S. Ted、六方晶窒化ホウ素固体塩基触媒におけるボールミル処理の影響、触媒学会第120回触媒討論会、2017

Takagaki Atsushi、Torii Shusaku、Namba Shoichiro、Hayashi Shigenobu、Kikuchi Ryuji、Oyama S. Ted、Solid base catalysis of ball-milled hexagonal-boron nitride、16<sup>th</sup> Korea-Japan Symposium on Catalysis、2017

Takagaki Atsushi、Torii Shusaku、Hayashi Shigenobu、Kikuchi Ryuji、Oyama S. Ted、Hexagonal Boron Nitride as a New Solid Acid-Base Catalyst、8<sup>th</sup> International Symposium on Acid-Base Catalysis、2017

6. 研究組織  
(1)研究代表者