

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：32658

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05157

研究課題名(和文) 金属イオン交換性多孔質窒化炭素の創製とその特性の解明

研究課題名(英文) Preparation of metal ion-exchanged porous carbon nitride and elucidation of its characteristic properties

研究代表者

尾中 篤 (Onaka, Makoto)

東京農業大学・生命科学部・教授

研究者番号：10144122

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：メラミンを焼成して合成される層状窒化炭素は、メレムポリマー鎖同士が水素結合により2次元的に連結した構造体が積層し、比表面積が 8.2 m²/g と非常に小さく、触媒反応に適用しにくい欠点があった。筆者らは、層状窒化炭素をまず濃硫酸中に懸濁させ、次にアルカリ水、アルコールによる連続処理で得られた窒化炭素素材は、180 m²/gの比表面積を有することを見出し、ナノ多孔質窒化炭素(nano-C3N4)と名付けた。

このnano-C3N4は水に溶解せず、その固体塩基触媒能力を、1)H₂O中でのニトロメタンとアルデヒドとのニトロアルドール反応、2)D₂O中でのニトロメタンの重水素化反応で評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラファイトは、現代人の生活の中で、多方面で不可欠な材料として利用されている有用な炭素素材である。一方、グラファイトを構成するベンゼン環の炭素原子がひとつおきに窒素原子に置き換わった構造の層状窒化炭素は、古くから知られた材料であるものの、その固体表面の露出度が少ないことから、なかなか活用されなかった。

本研究は、層状窒化炭素の表面露出度を数十倍高める手法を新奇に開発し、特にその素材が示す塩基性に注目し、水溶液中で有機反応を加速する合成反応手法を新たに見出した。従来の有機合成反応の多くは有機媒体中で行われているのに対し、本触媒反応は環境にやさしい水媒体中で進む点に学術的・社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：Layered carbon nitride, which is synthesized by calcining melamine, has a structure in which melem polymer chains are two-dimensionally linked by hydrogen bonding, but has a drawback of a very small specific surface area of 8.2 m²/g as a solid catalyst. Therefore, in order to develop a new type of highly porous carbon nitride material, the authors first treated the layered carbon nitride in concentrated sulfuric acid, followed by successive treatments with alkaline water and then alcohol. The new carbon nitride had a much larger specific surface area of 180 m²/g and was named as "nanoporous carbon nitride (nano-C3N4)".

This nano-C3N4 was not soluble in water, and its solid base catalytic ability was evaluated by 1) the nitroaldol reactions of nitromethane and aldehydes in pure H₂O, and 2) the deuteration reaction of nitromethane in D₂O.

研究分野：触媒有機化学

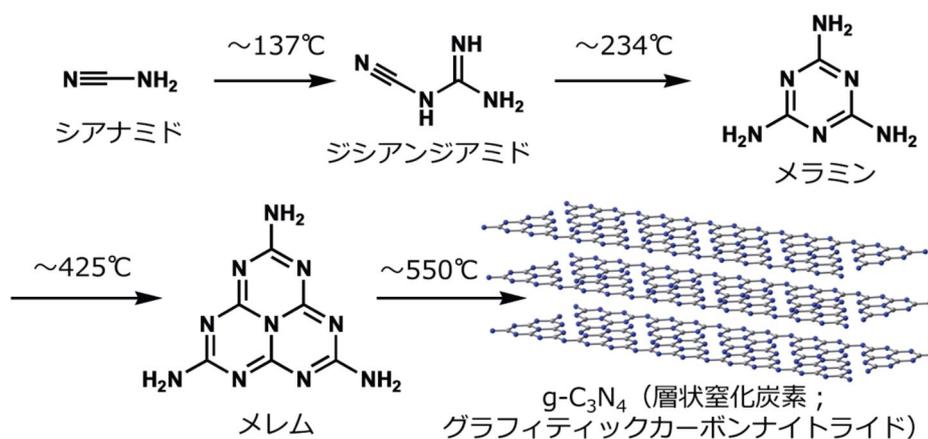
キーワード：ナノ多孔質窒化炭素 多孔質固体塩基 水中固体塩基触媒作用 ニトロアルドール反応 重水素化反応
ニトロメタン 高比表面積

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

層状窒化炭素(グラフィティックカーボンナイトライド; $g-C_3N_4$)は1834年にLiebigによって報告された最も古くに報告されたポリマーの一つである。Liebigはこの化合物をmelon(メロン)と名付けており、古い文献にはLiebig's melonと記述されていることもある。現在は広く $g-C_3N_4$ と呼ばれているが、グラファイト状とは名ばかりで層構造を持つ以外にグラファイトのような特徴はない。

因みに $g-C_3N_4$ はメラミン、メレムを経由して、500 前後での加熱で容易に得られる。



層状窒化炭素 $g-C_3N_4$ は、近年、毒性が少ない、金属を含まない、バンドギャップが小さい半導体である、調製が簡便である、などの特徴が他の窒化炭素材料同様に見直され、基礎研究・応用研究ともに盛んに行われている。電極材、光触媒、触媒担体などへの適用が検討されたが、その応用研究が加速したのは2005年のAntoniettiらのメソポーラス層状窒化炭素($mpg-C_3N_4$)の報告以降である。 $g-C_3N_4$ は反応場、機能場となる表面が $8\text{ m}^2/\text{g}$ と小さい点が実用上の問題となっていたが、Antoniettiらはシリカナノ粒子を鋳型剤としたいわゆるハードテンプレート法により、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ の大表面積 $mpg-C_3N_4$ の合成に成功した。 $mpg-C_3N_4$ の登場以降、窒化炭素表面を利用した光反応、触媒担体としての利用、固体塩基反応への適用などが次々と報告されている。

2. 研究の目的

前記の大きな比表面積をもつ多孔質化した窒化炭素の合成は、鋳型剤としてメソポーラスシリカを使用して多孔質化を図ったのち、フッ酸処理でシリカ鋳型剤を溶出するなど、費用、手間がかかり、かつ一度に大量に合成することができない欠点をもつ。そこで、 $g-C_3N_4$ から簡便、安価な方法で窒化炭素の多孔質化を行い、窒素原子を骨格内に多く含む特徴を活かして、固体塩基触媒反応への適用開発を研究目標とした。

3. 研究の方法

高価な鋳型材料や取り扱いが難しい危険なフッ化水素酸などを使わずに、安価な常用薬品のみで多孔質化する操作法を探った。

いろいろ試みた結果、1) $g-C_3N_4$ を室温下濃硫酸中で懸濁した後、固体成分を十分水洗する、2)残留する硫酸成分を完全に除去するために、水酸化ナトリウム水溶液中で懸濁させた後、十分水洗する、3)得られた粉末固体をエタノール中に懸濁し、ろ過で集めた後、減圧下120 で乾燥すると、淡い黄色粉末が得られた。

この粉末は、水中には溶解しないことから、水中での固体塩基作用を調べることにした。

4. 研究成果

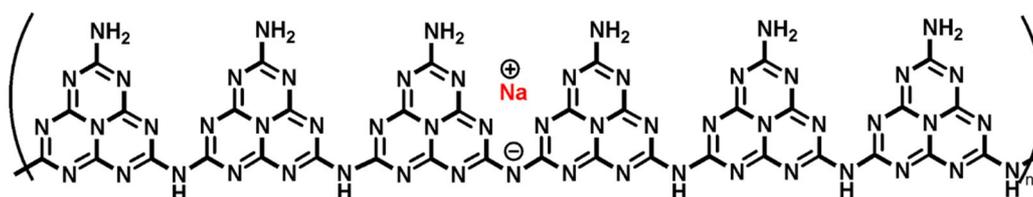
2)のアルカリ洗浄の際に、水酸化ナトリウムだけでなくほかのアルカリ金属水酸化物水溶液を使って調べた結果を表1にまとめた。

表1 塩基処理に用いるアルカリ金属水酸化物の影響

アルカリ金属水酸化物	BET 比表面積 / m ² g ⁻¹	DH 細孔容積 / cm ³ g ⁻¹
LiOH	156	0.51
NaOH	171	0.47
KOH	140	0.47
CsOH	135	0.40

NaOH で洗浄した際の比表面積が最大となり、鑄型剤を用いずに mpg-C₃N₄ に匹敵する 171 m²/g もの高表面積をもつ多孔質窒化炭素を作り出すことに成功した。これを以降 nano-C₃N₄ と名付ける。

この試料の元素分析の結果、nano-C₃N₄ を構成するヘプタジン環 6 個当たり、1 原子のナトリウムイオンを含むこともわかった。なお、ナトリウム以外のアルカリ金属水酸化物を用いた試料では、それぞれの金属カチオンを含む nano-C₃N₄ が得られたと考えている。



固体表面が示す塩基性を評価する方法の一つに、クロロホルムをプローブ分子として吸着させ、吸着 CHCl₃ の固体 ¹H-NMR が示すケミカルシフトのずれを計測することで、固有の塩基性の強弱を評価する方法が知られている。実際にプロトン、ナトリウム、カリウム、セシウムイオンでイオン交換した Y 型ゼオライト (H-Y, Na-Y, K-Y, Cs-Y) に CHCl₃ を吸着させ固体 ¹H-NMR を測定すると、各 ¹H の値は、H-Y < Na-Y < K-Y < Cs-Y の順に大きくなり、低磁場側へシフトすると報告されている。この四種ゼオライトの塩基性は、多くの他の研究結果からこの順に強くなることが知られているので、さまざまな固体塩基性評価法のひとつとして利用できると思った。

そこで nano-C₃N₄ に各カチオンを含ませた 4 種の nano-C₃N₄ (H/nano-C₃N₄, Na/nano-C₃N₄, K/nano-C₃N₄, Cs/nano-C₃N₄) を用意し、それぞれに CHCl₃ を吸着させ、¹H-MAS/NMR を測定した。その結果、H/nano-C₃N₄ 上の値は 8.05、他の 3 種は = 8.45 を示し、アルカリ金属を含む nano-C₃N₄ では CHCl₃ が低磁場側にシフトすることがわかった。この結果から、3 種のアルカリ金属含有 nano-C₃N₄ は固体塩基性を示すと考えられるが、この測定法ではその強弱の差は明らかにならなかった。

そこで、コンパクト型 pH メータ (堀場 LAQUAtwin) を使用して、固体表面の pH を測定することを試みた。この分析機器は液体、固体、粉末状態の微量サンプルを平面センサ部位に滴下 (添加) するだけでサンプルの pH を測定することが可能となる。ガラス電極、比較電極、温度センサを約 1.0 mm の大きさに集積しており、通常のラボ用ガラス電極 pH メータと同じ原理を採用しているため、正確な pH 値を測定できる。具体的には、メノウ乳鉢で微粉末化した 40 mg の nano-C₃N₄ を平面センサ上に均一に広げ、蒸留水 100 mg を加えて粉末を湿らせ、pH 値を読むと、pH = 8.0 であった。また、25 mg の nano-C₃N₄ を蒸留水 1 mL に加え、室温下 24 時間静置して得られる懸濁液を、メンブランフィルタを通して粉体

成分を取り除いた上澄み液の pH 値は 8.3 であり, nano-C₃N₄ からの塩基成分の水中への溶出はほとんど無いこともわかった。

次に nano-C₃N₄ の水中に溶出しない塩基特性を活かし, 固体塩基触媒作用を明らかにするために, 水中でのニトロアルドール反応への適用を検討した。nano-C₃N₄ は水に塩基成分が溶け出さない固体塩基として働くという特徴がある。一般的に固体塩基として広く用いられている材料として, MgO, CaO などの金属酸化物, ハイドロタルサイトなどの複合金属水酸化物や, ゼオライト, アニオン交換樹脂などが知られている。しかし, 金属酸化物やゼオライトは水や二酸化炭素で塩基成分の溶出や失活が起こる。イオン交換樹脂は水中で用いられることが多いが, 加熱条件下で機能部位の分解が起こりやすく, 固体塩基として働くアニオン交換樹脂は 60 以下で使用されるものが多い。そこで水中で使用可能であり, 耐熱性も高い固体塩基としての nano-C₃N₄ の利用について検討した。

ベンズアルデヒドを基質としたニトロアルドール反応でのギブス自由エネルギー変化を B3LYP/6-31G(d,p) による DFT 計算を行った。ジニトロアルカン体の生成は必ずしもニトロアルケン体へのニトロメタンのマイケル付加を経由せず, ニトロアルコール体へのニトロメタンの求核的置換でジニトロアルカン体が生成する場合があることも報告されている。ベンズアルデヒドとの反応では付加生成体が熱力学的に不利になる反応であり, 通常は 5 当量以上の大過剰量のニトロメタンを用いることが多い。代表的固体塩基ハイドロタルサイトと比較するため, ニトロメタンの使用量をベンズアルデヒドに対して 3 当量とした。また塩基触媒量は nano-C₃N₄ 中に含まれる Na 量とハイドロタルサイト中に生成する OH⁻イオン量の理論値が同じ量になるようにした。

反応の結果, 脱水体であるニトロアルケン体 **2** はほとんど得られなかった。nano-C₃N₄ は, ハイドロタルサイトよりもニトロアルコール体 **3** の生成に高い収率と選択性を示した。

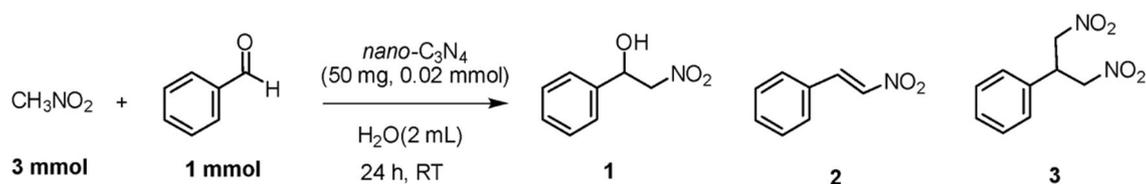
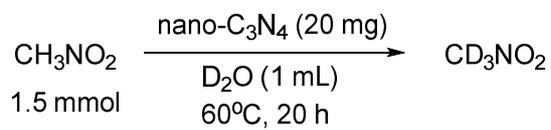


表 2 固体塩基触媒による水中ニトロアルドール反応

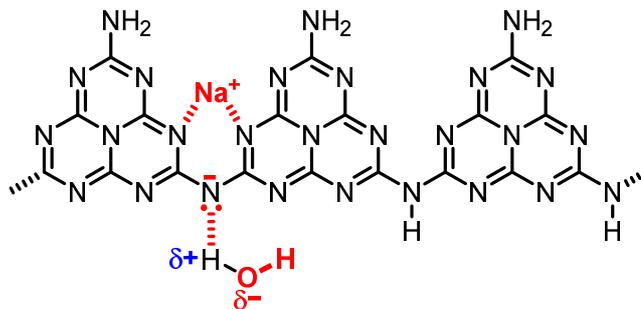
Solid base catalyst	Yield of 1 (%)	Yield of 2 (%)	Yield of 3 (%)
nano-C ₃ N ₄	83	0	3
Calcined hydrotalcite	71	0	7

ニトロメタンの水素の酸性度は pK_a = 10 であり, フェノールの酸性度に匹敵する。重水に溶かすと徐々にニトロメタンの軽水素が重水素に置き換わる重水素化反応が進む。ここに塩基を加えると, その交換速度は高められる。水に溶けやすい塩基を用いた場合には, 反応後に酸による中和処理が必要となる。この時, 重水素化ニトロメタンも水溶性であるため, その単離は困難な作業となる。一方, 固体塩基を使用すれば, 反応後固体塩基成分を濾過操作のみで取り除けるため中和処理を必要とせず, その分重水中からのニトロメタン成分の単離は容易になる。

そこで, 1.5 mmol のニトロメタン CH₃NO₂ を 1 mL の D₂O に溶かし, 20 mg の nano-C₃N₄ を加え, 60 に温めたところ, 20 時間後では, >95% 以上の重水素化が起こり, 目的の CD₃NO₂ が得られることを確認した。ニトロメタン以外にも, 比較的酸性の高い活性メチレン化合物 (たとえば, マロン酸ジメチルなど) に対して, 重水素化を同様にすることができる。



水中で nano-C₃N₄ が示す固体塩基性は，下図で示すように，ナトリウムイオンが配位した窒素アニオン部位に水分子が配位し，分極で生じた水素化物イオン OH⁻ が塩基として働き，ニトロメタンの 水素を引き抜き，生じた炭素アニオンがアルデヒドへ付加することで，ニトロアルドール付加体 **3** を，また重水から重水素を引き抜き，重水素化ニトロメタン CD₃NO₂ が生じたと考えられる．



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Shibata, Y. Masui, N. Narukawa, T. Shiroshita, H. Miya, R. Sato, S. Tokutake, Y. Tanaka, M. Onaka	4. 巻 96
2. 論文標題 Synthesis of N-Unprotected Diaryl Ketimines and Alkyl Ketimines from Ketones and Ammonia Using Porous Solid Acids with Analysis of their Adsorption Behavior	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc., Jpn.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20230055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Tanaka, S. Shibata, K. Hashimoto, Y. Masui, M. Onaka	4. 巻 33
2. 論文標題 A reductive benzylation for benzenes using aroyl chlorides and triethylsilane catalyzed by the aluminosilicates-stabilized silyl cations on montmorillonite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 2026-2032
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1928-7308	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------