

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630361

研究課題名(和文) 高表面積を有するグラファイト様窒化炭素の開発と触媒反応への活用

研究課題名(英文) Development of highly porous carbon nitride and its application to catalytic reactions

研究代表者

尾中 篤 (Onaka, Makoto)

東京大学・総合文化研究科・教授

研究者番号：10144122

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：グラファイト様窒化炭素(g-C₃N₄)を出発原料として、硫酸処理により層構造を剥離することで、乱雑な構造を保つメレム連結集積体(nanoC₃N₄)を作る方法を確立した。次に、nanoC₃N₄が水中で塩基性を示すことを確認し、シアノ酢酸エステルとアルデヒドとのKnoevenagel反応が水中で効率的に進むことを見出した。nanoC₃N₄中の塩基成分は水中には溶け出さず、反応後はろ過により回収・再使用が可能である。反応生成物は有機溶媒で抽出後、濃縮することで単離される。水層に不溶な固体塩基触媒を新たに作り出すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：We discovered that only concentrated sulfuric acid was able to completely disperse the g-C₃N₄, leading to the production of a novel, highly porous carbon nitride material (labeled as nanoporous carbon nitride, nanoC₃N₄) with a high surface area. We succeeded in the Knoevenagel reactions of cyanoacetate with aldehydes in water solvent in high efficiency by using nanoC₃N₄ as a solid base catalyst. NanoC₃N₄ is insoluble in water, thus isolable by simple filtration after the reaction and reusable. Thus we developed a new methodology for the Knoevenagel reactions performed in water rather than in organic media. This is a great advantage of performing organic synthesis in aqueous media in light of "green chemical processes" for organic transformations.

研究分野：触媒有機化学

キーワード：高表面積窒化炭素 nanoC₃N₄ 固体塩基触媒作用 水中有機合成 Knoevenagel反応

1. 研究開始当初の背景

グラファイト様窒化炭素 ($g-C_3N_4$) はメラミンやジシアンジアミドなどを熱分解してつくられる有機高分子化合物である。調製が簡便でありながら、メレムを基本骨格とする特徴的な層構造をもち、その電気特性から白金代替電極や光触媒としての利用が検討されてきた。

$g-C_3N_4$ を利用する上での大きな問題点の一つは、比表面積と細孔容積が小さいことである。2005年に報告されたメソポーラスグラファイト様窒化炭素 ($mpg-C_3N_4$) は、シリカナノ粒子を鋳型剤とすることでこの問題を克服し、 $mpg-C_3N_4$ 表面が期待された通りの高い光触媒活性をもつことを示した (*J. Phys. Chem. C*, **13**, 4969 (2009))。またこの $mpg-C_3N_4$ 表面上に担持した Pd ナノ粒子は、フェノールの水素化によるシクロヘキサノンの選択的合成に高い活性を示すことも報告された (*J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2362 (2011))。

このように $mpg-C_3N_4$ の開発により $g-C_3N_4$ 表面がもつ特異性を実験的に検証できるようになったが、 $mpg-C_3N_4$ の合成法は、筆者らおよび他研究機関での追試実験の結果、必ずしも再現されない点に問題があることがわかり、大量合成には向いていない。そのため新規な多孔質 $g-C_3N_4$ の合成法の開発が重要となっている。 $g-C_3N_4$ の熱や薬品への耐久性が高い長所を活かして、最近では水酸化ナトリウム水溶液中 150°C で加熱することで $g-C_3N_4$ の比表面積を増大させることが報告されたが (公開特許 2011-10-06)、 $g-C_3N_4$ を出発とする高表面積化は未踏研究領域と言える。また、メレムを出発とする調製では、 $g-C_3N_4$ 構造を作り出すのに必要な温度領域が、一般的な高分子化合物の耐熱温度よりも 200°C 以上高く、適した架橋剤や鋳型剤の選択の余地がないため、多孔質なグラファイト様窒化炭素を直接つくりだすルートはかなり困難であると考えられる。

2. 研究の目的

グラファイト様窒化炭素 (graphitic carbon nitride; $g-C_3N_4$) は、メラミンを加熱分解することで合成される有機高分子であり、メレムポリマー鎖が集合して積層した特徴的な構造を持つ。炭素と窒素が交互に配置

したベンゼン様の六角ユニットが縮環したメレム骨格は、グラファイト表面とは異なる物性を示す魅力的な構造である。しかし、メレム骨格が整然と並ぶために比表面積が小さく、機能性材料としての使用には不適であるなどの欠点があった。本研究では、 $g-C_3N_4$ を出発原料として、層構造を乱すあるいは剥離する化学処理をすることで、乱雑な構造を保つメレム連結集積体を作る方法を確立する。次に、この高表面積化したグラファイト様窒化炭素の特性を調べ、多量の窒素原子を含むグラファイト様材料としての特異性を探るものである。

3. 研究の方法

積層配列構造をとる $g-C_3N_4$ の層を、無秩序化あるいは剥離する手法の開発を目指した。濃度の異なる塩酸や水酸化ナトリウム水溶液などの酸・アルカリ水溶液を用いて分散化条件を検討したが、分散化に成功しなかった。しかし、無水の濃硫酸中では、 $g-C_3N_4$ が分散される様子が確認された。濃硫酸はメレム鎖中に挿入し、メレム鎖間の相互作用を弱める役目を担っていると考えた。そこで、非水系の媒体の使用が分散化に適しているのではないかと考え、その考えに基づいた詳細な媒体の探索を行った。さらに、分散媒の挿入によって分散化された $g-C_3N_4$ から、多孔質化状態を保持したまま分散剤を除去する方法を考案した(図 1)。

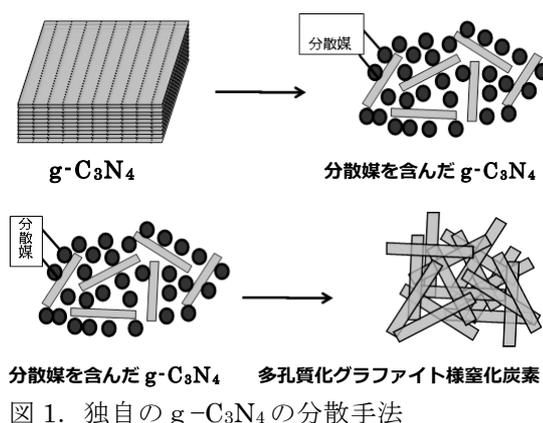


図 1. 独自の $g-C_3N_4$ の分散手法

4. 研究成果

筆者らは $mpg-C_3N_4$ より合成が簡便な多孔性カーボンナイトライドの調製法として post-synthesis 法に注目した。post-synthesis 法は一旦、機能を持たないままの目的の化合物を合成し、その後、薬品処理などで機能を

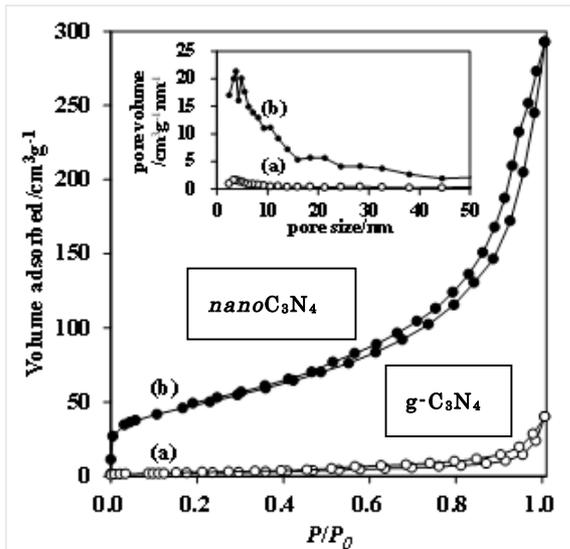


図 2. nanoC_3N_4 および $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の細孔特性

る手法である。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が濃硫酸中で完全に分散することに注目し、これを利用した多孔性カーボンナイトライド nanoC_3N_4 (ナノポーラスカーボンナイトライド)を開発した(図 2)。多孔質化に重要な工程は濃硫酸を用いた『酸処理』による $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の剥離・分散と乾燥時に水を除くためのアルコールでの『溶媒交換』である。いずれを欠いても $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は細孔構造を形成しない。この手法の優れた点は濃硫酸やアルコールなどのありふれた試薬のみを用いていること、また、それぞれの工程が攪拌・洗浄・ろ別(遠心分離)のみで簡易に調製できることである。反面、細孔が均一でない点などは $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ に劣っており、この nanoC_3N_4 の構造を XRD で分析したところ、積層構造を示すピークが大きく崩れていることが分かった(図 3)。

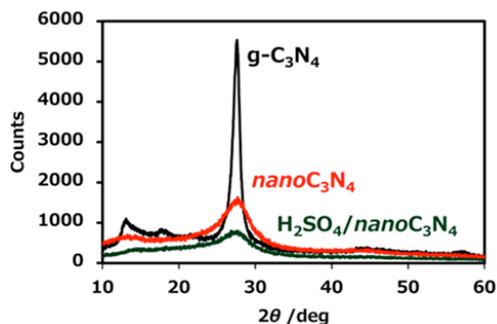


図 3. nanoC_3N_4 および $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の XRD

一方で、固体 NMR, IR で分析したところ、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と変わらないスペクトルが測定された(図 4)。そのため、我々は nanoC_3N_4 の構造

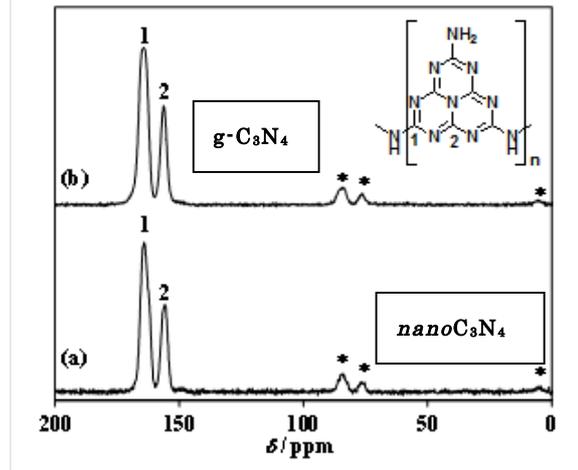


図 4. nanoC_3N_4 および $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の ^{13}C -NMR

をメレムポリマー鎖が剥離・再凝集したものと解釈した(図 5)。

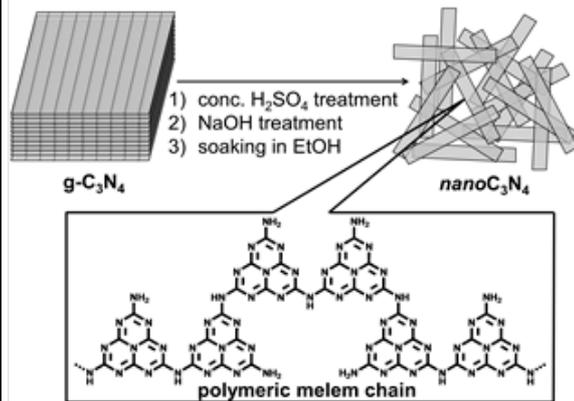


図 5. nanoC_3N_4 の調製法と構造

nanoC_3N_4 の $\text{g-C}_3\text{N}_4$ に無い特徴として固体塩基性がある。通常、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ はほとんど塩基性がないと考えられるが水中で静置した nanoC_3N_4 は強い塩基性を示した(表 1)。一般に固体塩基は水中で塩基点の溶け出しが起こるが、 nanoC_3N_4 では溶出が見られなかった。 nanoC_3N_4 には Na が 1wt%程度存在し、かつ、それが水酸化ナトリウムと異なる化学種であり、固体塩基触媒反応への適用が期待された。 MgO などの一般的な固体塩基は水や二酸化炭素に弱く、特に塩基点の水への溶け出しが問題となるので含水反応系に固体塩基を適用するのは困難である。そこで、水中に塩基点が溶け出さない nanoC_3N_4 が含水反応系でも使える固体塩基として利用できるのではないかと考え、 Knoevenagel 縮合に nanoC_3N_4 を適用し、水中で高い塩基触媒活性を示すことを見出した。

表 1. 窒化炭素化合物の固体塩基性

Sample	Bromot hymol blue (pKa ~ 7.2)	Phenol-ph thalein (pKa ~ 9.3)	Mordant orange 1 ^c (pKa ~ 11.1)
g-C ₃ N ₄	+	-	-
NaOH/g-C ₃ N ₄	+	-	-
nanoC ₃ N ₄	+	+	+

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

① T. Iwamoto, Y. Masui, J. Wang, M. Onaka, Template-free Synthesis of Highly Porous Carbon Nitride, nanoC₃N₄, *Chem. Lett.*, **42**, 247-249 (2013), 査読有

〔学会発表〕（計 2 件）

① T. Iwamoto, Y. Masui, M. Onaka, “Facile Synthesis of Highly Porous Carbon Nitride for Solid Base Catalyst,” 2014MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, MA, USA, 2014 年 12 月 2 日

② 岩本智行, 増井洋一, 尾中篤, “多孔性窒化炭素 nanoC₃N₄ の固体塩基性評価”, 第 112 回触媒討論会 1129, 秋田大学手形キャンパス (秋田県, 秋田市), 2013 年 9 月 18 日

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾中 篤 (ONAKA, Makoto)

東京大学・総合文化研究科・教授

研究者番号：10144122