

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298974

(P2005-298974A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 5 B 1/00

C 0 1 B 35/02

F I

C 2 5 B 1/00

C 0 1 B 35/02

テーマコード (参考)

4 K O 2 1

審査請求 有 請求項の数 6 O L 外国語出願 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2005-114236 (P2005-114236)

(22) 出願日 平成17年4月12日 (2005. 4. 12)

(31) 優先権主張番号 60/561603

(32) 優先日 平成16年4月13日 (2004. 4. 13)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590002035

ローム アンド ハース カンパニー

ROHM AND HAAS COMPA
NY

アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 - 2 3 9 9

ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
ンディペンデンス モール ウェスト 1
0 0

(74) 代理人 100073139

弁理士 千田 稔

(74) 代理人 100112586

弁理士 橋本 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化ホウ素を製造するための電解方法

(57) 【要約】

【課題】 水素化ホウ素を製造するための電解方法

【解決手段】 水素化トリアルコキシホウ素の溶液が陰極と接触している、電解セル中の陽極と陰極との間に電流を流すことによる水素化ホウ素の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解セル中の陽極と陰極との間に電流を流すことを含み、ここで水素化トリアルコキシホウ素溶液が陰極と接触している、水素化ホウ素を製造する方法。

【請求項 2】

陰極と接触する溶媒が非水性溶媒である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

再生可能レドックス種が陰極付近に存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

陰極が、水素化触媒としての活性を有する金属を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 5】

a) 電解セル中の陽極と陰極との間に電流を流し(ここでホウ酸エステル溶液が陰極と接触している)、それにより水素化トリアルコキシホウ素溶液を製造する工程;および

b) 第二電解セル中の第二陽極と第二陰極との間に電流を流す(ここで水素化トリアルコキシホウ素溶液が第二陰極と接触している)工程を含む水素化ホウ素を製造する方法。

【請求項 6】

陰極および第二陰極と接触している溶媒が非水性溶媒を含む、請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、水素化ホウ素の電解合成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素化ホウ素製造の電解プロセスは、クーパーの米国特許第 3,734,842 号に開示されている。しかしながら、クーパーにより開示された出発物質は、種々のホウ酸塩に限定されている。更に、Journal of Applied Electrochemistry、第 28 巻、1147~51 頁(1998 年)において記録されている E. L. Gyenge および C. W. Oloman による研究により、クーパーの方法ならびに幾つかの他の発表されている水素化ホウ素の電解合成は測定可能な量の水素化ホウ素を現実には生成しないことが立証された。

30

【0003】

【特許文献 1】米国特許第 3,734,842 号明細書

【非特許文献 1】E. L. Gyenge および C. W. Oloman、Journal of Applied Electrochemistry、第 28 巻、1147~51 頁(1998 年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明により取り組まれる課題は、水素化ホウ素の電気化学的合成の需要についてである。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、水素化ホウ素を製造する方法に関する。本方法は電解セル中の陽極と陰極との間に電流を流すことを含み、ここで水素化トリアルコキシホウ素(trialkoxymoborohydride)溶液が陰極と接触している。

【0006】

本発明は、更に水素化ホウ素を製造する方法に関する。本方法は、a) 電解セル中の陽極と陰極との間に電流を流し(ここでホウ酸エステル溶液が陰極と接触している)、それにより水素化トリアルコキシホウ素溶液を製造する工程;および b) 第二電解セル中の第

50

二陽極と第二陰極との間に電流を流す（ここで水素化トリアルコキシホウ素溶液が第二陰極と接触している）工程を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

この出願において使用される場合、「水素化ホウ素」はテトラヒドリドホウ酸イオン、 BH_4^- を意味する。用語「ホウ酸エステル」は、ホウ酸トリアルキル、 $\text{B}(\text{OR})_3$ を意味し、ここでRはヒドロキシまたはアルコキシにより任意に置換され、かつ、好ましくは1～8の炭素原子を有するアルキル基である。一態様において、Rはメチルまたはエチルである。「水素化トリアルコキシホウ素」は式 $\text{BH}(\text{OR})_3^-$ を有するイオンであり、ここでRは1～8の炭素原子、好ましくは1～6の炭素原子、より好ましくは1～4の炭素原子を有するアルキル基である。一態様において、Rは1または2の炭素原子を有する。

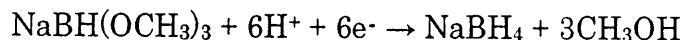
10

【0008】

水素化トリアルコキシホウ素は、水素化トリメトキシホウ素ナトリウム（STB）および水素化ホウ素ナトリウム（SBH）についての下記の化学式において記載されるように、電気分解により還元されて水素化ホウ素となり得る。

【0009】

【化1】



20

【0010】

本発明の一態様において、電気分解は、水素ガスの存在下で遂行される。好ましくは、陰極は、水素化触媒として活性を有する金属、たとえば、Pd、Pt、Au、Ir、Co、Rh、Ag、グラファイトまたはそれらの組み合わせを含む。最も好ましくは、陰極は、PdまたはPtを含む。

【0011】

本発明の一態様において、再生可能なレドックス種が、陰極付近に存在する。再生可能なレドックス種は、電子を他の種に移動する（それにより元の分子へ再生する）ことが可能な種に電解的に還元され得る分子である。再生可能レドックス種の例としては、多環式芳香族炭化水素、たとえば、ナフタレン、1-および2-アルキルナフタレン、アントラセン、1-および2-アルキルアントラセン、フェナントレン、クリセン、イソキノリン、ならびにこれらの組み合わせが挙げられる。最も好ましくは、再生可能レドックス種はナフタレン、または1-または2-アルキルナフタレンである。再生可能レドックス種と組み合わせられて使用される好ましい陰極材料としては、たとえば固体、布およびフェルトおよびガラス状炭素を含む種々の形態の炭素およびグラファイトが挙げられる。好ましくは、再生可能レドックス種が使用される場合、溶媒の水分含量は0.1%未満である。

30

【0012】

本発明の一態様において、電解反応は水素化ホウ素が可溶である非水性溶媒、たとえば、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 脂肪族アルコール、たとえば、メタノール、エタノール；アンモニア； $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 脂肪族アミン；グリコール；グリコールエーテル；および極性非プロトン性溶媒、たとえば、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド（HMPA）およびこれらの組み合わせ中で起こる。好ましくは、非水性溶媒は、メタノール、エタノール、DMF、HMPAまたはこれらの組み合わせである。好ましくは、非水性溶媒中に存在する水の量は、1%未満、より好ましくは0.1%未満、より好ましくは100ppm未満であり、および最も好ましくは、非水性溶媒は実質的に水を含まない。

40

【0013】

他の態様において、電解反応は、水性溶媒中または、1%を超える水を有する水性/有機溶媒混合物中において起こる。水性/有機溶媒混合物中において使用される有機溶媒は

50

、溶液を形成するために十分な水に対する溶解度を有するものである。

【 0 0 1 4 】

好ましくは、プロトン性溶媒が使用される場合、特に水、メタノールまたはエタノールの場合、水素化ホウ素を安定化させるためにアルカリが存在し、好ましくは少なくとも 0 . 1 N のアルカリが存在する。

【 0 0 1 5 】

H M P A が溶媒として使用される一態様において、好ましい陰極材料としては、たとえば固体、布およびフェルトおよびガラス状炭素を含む種々の形態における炭素およびグラファイトが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

本発明の一態様において、非水性溶媒は、その溶媒に可溶な比較的非反応性の塩、たとえば、過塩素酸塩、p - トルエンスルホン酸リチウム、メタンスルホン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウムまたはナトリウムおよび同様なアニオンのテトラアルキルアンモニウム塩を含有する。

【 0 0 1 7 】

水素化トリアルコキシホウ素の不均化は、電気分解との競合的反応として起こり得る。不均化は、S T B についての次の反応式によって記載されるように生じる。

【 0 0 1 8 】

【 化 2 】



【 0 0 1 9 】

いくつかの水素化ホウ素は、このプロセスにより必然的に生じる。4 0 0 % の電流効率を報告する表 1 における最初の記載事項の場合は、いくつかの水素化ホウ素は明らかにこの道筋により発生した。この実験は、0 . 0 1 1 7 モルの S T B で出発して、0 . 0 0 2 9 モルの S B H の不均化からの理論的な収率を与える。ヨウ素溶液での滴定の結果は、0 . 0 0 3 4 モルの S B H が実際に形成されたことを示した。それ故、0 . 0 0 3 4 - 0 . 0 0 2 9、すなわち 0 . 0 0 0 5 モルの S B H は、電気分解によって発生されたに違いない。理論的および実際に通過したクーロンを基準にすると、実際の電流効率は、6 0 %

【 0 0 2 0 】

幾つかの手段による、水素化トリアルコキシホウ素から水素化ホウ素への電気還元は、競合する不均化反応より優れている可能性がある。反応溶媒の選択は、反応経路に影響を及ぼすことができる。アルカリ性メタノールは、H M P A よりも、より高い収率を生む。混合アルコール / アミンまたは水 / アミン溶媒もまた、不均化を減少させる。アルカリの量もまた、高いレベルは不均化を有利にするので、重要である。ホウ素水素化反応物および生成物を安定化させるのに十分なだけのアルカリを使用するのが好ましい。表 3 は、1 0 % アルカリを含有する一連の溶液に対し時間依存性の不均化の結果を記載する。たとえばイソプロピル、t - ブチルまたはトリメチロールプロピルをはじめとする水素化トリアル

【 0 0 2 1 】

水素化トリアルコキシホウ素を、S T B について下記に図示されるように、水素化金属およびホウ酸トリアルキルから調製することができる：

【 0 0 2 2 】

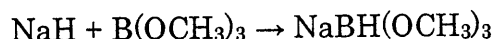
10

20

30

40

【化 3】



【0023】

この転化は、J. Am. Chem. Soc.、第75巻、192頁(1953年)およびJ. Am. Chem. Soc.、第79巻、5400頁(1957年)においてH. C. ブラウンらにより記載された。反応は、溶媒の不存在下で迅速に起こり、STBを生じさせる。あるいは、水素化トリメトキシホウ素を、ホウ酸エステルの電気分解により調製することができる。

10

【0024】

ホウ酸塩より製造される水素化トリアルコキシホウ素溶液は、任意に水素化トリアルコキシホウ素を製造するのに使用されるものと異なる条件下で、直接にSBHに電気分解され得るか、または水素化トリアルコキシホウ素溶液は電解セルから取出され、異なる電解セルにおいてSBHに変換され得る。好ましくは、水素化トリアルコキシホウ素を製造する電気分解は、たとえばDMF等の極性非プロトン性溶媒中において遂行される。任意に、アルカリ金属塩素酸塩またはフルオロホウ酸塩が存在する。好ましい陰極材料には、グラファイトおよびニッケルが包含される。

20

【実施例】

【0025】

SBHへのSTB電気分解のための一般的手順

対応するガラスカバーを有する三つの区画(アノード液、カソード液および参照)からなるフリット分離ガラスH-セルに、陰極、および、グラファイトロッド陽極(5cm²電極面積; 溶液に暴露される残余の電極領域はPTFEテープでマスクされた)が装着された。飽和カロメル参照電極は、参照区画中に挿入された。カソード溶液はカソード液区画に添加され、10重量%水酸化ナトリウム水溶液が陽極区画(35mL)および参照区画(10mL)に添加された。電極は、エレクトロシネシスCo. 410ポテンシオスタット、420A DC電源および640クーロメータからなるポテンシオスタット系に接続された。セルは、一定の温度を維持するため室温水浴中に垂下され、磁気攪拌器が陰極区画を良く攪拌された状態に維持するため利用された。作用電極(陰極)のための電位および初期電流が、その後セットされた。

30

【0026】

SBHへのSTB電気分解のための手順、およびNMR測定(表1における最後の二つの記載事項)

(A) 10%水酸化ナトリウム100mLおよびSTBを2gからなるカソード液を使用して、上記一般的手順に従った。陰極の電位は、カロメル参照に対して-1.5Vにセットされた。初期電流は、550mA(110mA/cm²電流密度)であった。定電位において7225クーロンの電荷(0.0750モルの電子)が通過した後、反応を停止した。水素化ホウ素ナトリウム製造についての6-電子プロセス(six-electron process)に基づいて、100%効率で12.5ミリモルまでの水素化ホウ素ナトリウムが形成され得た。反応混合物中の水素化ホウ素ナトリウムの実際の濃度を明確にするために、ホウ素-11NMRピーク強度を使用して異なる濃度の一連の水素化ホウ素ナトリウム試料により検量曲線が作成された。直線のキャリブレーションが4.5ミリモル/L~13.5ミリモル/Lの濃度範囲で得られた。この曲線に基づいて、実験試料の濃度は、18.3ミリモル/Lであった。これは1.83ミリモルの全SBHに相当し、15%の電流効率を示している。

40

【0027】

50

(B) 膜分離ガラスH-セルが、表1に記載されたように、フリット分離セルの代わりに、この実験において使用された。10%水酸化ナトリウム100mLおよび2gのSTBからなるカソード液を使用して上記一般的手順に従った。陰極の電位は、カロメル参照電極に対して-1.3Vにセットされた。初期電流は、500mA ($100\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度)であった。定電位において2500クーロンの電荷 (0.0259 モルの電子)が通過した後で、反応を停止した。水素化ホウ素ナトリウム製造についての6-電子プロセスに基づいて、100%効率で4.3ミリモルまでの水素化ホウ素ナトリウムが形成され得た。反応混合物中の水素化ホウ素ナトリウムの実際の濃度を明確にするために、上記(A)に記載されたように、ホウ素-11NMRピーク強度を使用して異なる濃度の一連の水素化ホウ素カリウム試料により検量曲線が作成された。この曲線に基づいて、実験試料の濃度は、20.2ミリモル/Lであった。これは2.02ミリモルの全SBHに相当し、47%の電流効率を示している。

10

【0028】

更に結果は、表1~3に記入されている。表1は、水素化ホウ素が製造される実験を記載している。記載事項1~3および8についての水素化ホウ素分析は、過剰の標準ヨウ素溶液で、生成物溶液のアリコート进行急冷し、引き続き、標準重亜硫酸溶液で残存ヨウ素が滴定されることによって行われた。記載事項1~8の水素化ホウ素生成物の存在は、 ^{11}B NMR分析で確認された。記載事項9~19の水素化ホウ素分析は、既知の標準水素化ホウ素溶液と比較して、 ^{11}B NMR分析で確認された。表2は、水素化ホウ素を生じなかった多くの実験を記載している。表3は、電気分解なしでの、経時的な、STBの水素化ホウ素への不均化を示す一連の対照実験を記載している。

20

【0029】

STBへのホウ酸トリメチル(TMB)の転化

相当するガラスカバーを有する三つの区画(アノード液、カソード液および参照)からなるフリット分離ガラスH-セルに、陰極、および、グラファイトロッド陽極 (5cm^2 電極面積; 溶液に暴露される残余の電極領域はPTFEテープでマスクされた)が装着された。飽和カロメル参照電極は、参照区画中に挿入された。カソード液は、100mLのDMF中、0.5M過塩素酸リチウム、5mLのTMB (4.6g、44.3ミリモル)であった。アノード液は、0.5M過塩素酸リチウム/DMF (35mL)であった。電極は、エレクトロシネシスCo. 410ポテンシオスタット、420A DC電源および640クーロメータからなるポテンシオスタット系に接続された。セルは、一定の温度を維持するため室温水浴中に垂下され、磁気攪拌器が陰極区画を良く攪拌された状態に維持するため利用された。定電位は、-3.90Vにセットされ、初期電流は150mAであり、通過した電荷は1390クーロンであった。第二の実験において、ニッケルロッドに取り付けられたニッケルフラグ陰極 (5cm^2)が使用された。定電位は、-3.5Vにセットされ、初期電流は85mAであり、通過した電荷は1054クーロンであった。ホウ素NMR分析により、一種のホウ素水素化物種に対し予期された領域における約0.17ppmのダブルットの存在が示されたが、水素化ホウ素について予期された位置ではなかった。

30

【0030】

40

【表 1】

表 1

溶媒/電解質液/陰極	電位/クーロン	分析
.1M BP/HMPA/5g LiClO ₄ /1g naph/1.5g STB/H ₂ (g)/Gr	-5.0/495	34mM BH ₄ ⁻ (CE=400%)
.1M BP/(.5M KOH/CH ₃ OH)/5g NaClO ₄ /1.5g naph/1.5g STB/H ₂ (g)/Ni	--/1502	7mM BH ₄ ⁻ (CE=27%)
.1M BP/(.5M KOH/CH ₃ OH)/5g NaClO ₄ /1.5g naph/1.5g STB/Ni	-2.06/3000	5mM BH ₄ ⁻ (CE=10%)
.1M BP/(50% DMF/CH ₃ OH)/5g NaClO ₄ /1.5g naph/1.5g STB/Pt	-2.61/2025	+
.1M BP/(50% DMF/CH ₃ OH)/5g NaClO ₄ /1.5g naph/1.5g STB/Ni	-3.05/3413	+
(.5M KOH/CH ₃ OH)/1.08g naph/.8914g STB/H ₂ (g)/Pd	--/319.8	+
(.5M KOH/CH ₃ OH)/1.01g naph/1.01g STB/H ₂ (g)/Pd	--/960.2	+
(3M KOH/H ₂ O)/ 1.0g STB/H ₂ (g)/Pd	--/315	3.6mM BH ₄ ⁻ (CE=99%)
1g (CH ₃) ₄ NOH/(50% DMF/CH ₃ OH)/1g naph/1g STB/Pt	-2.0/940	2.6mM BH ₄ ⁻ (CE=16%)
1g (CH ₃) ₄ NOH/(50% DMF/CH ₃ OH)/1g naph/1g STB/Ni	-2.1/1449	3.8mM BH ₄ ⁻ (CE=15%)
.1M BP/(10% NaOH/H ₂ O)/5g NaClO ₄ /1g naph/2g STB/Pd	-2.0/4909	16.6mM BH ₄ ⁻ (CE=20%)
2.1g STB/(10% NaOH/H ₂ O)/Pd	-2.5/4507	20.9mM BH ₄ ⁻ (CE=30%)
2g STB/(10% KOH/CH ₃ OH)/Pd	-2.6/4005	13.5mM BH ₄ ⁻ (CE=20%)
2g STB/(10% NaOH/CH ₃ OH)/Pd	-2.75/4555	18.2mM BH ₄ ⁻ (CE=23%)
2g STB/(10% KOH/H ₂ O)/Pd	-2.0/4460	18.6mM BH ₄ ⁻ (CE=24%)
2g STB/(10% KOH/CH ₃ OH)/Ni	-1.8/4600	24.7mM BH ₄ ⁻ (CE=31%)
2g STB/(10% KOH/H ₂ O)/Ni	-2.0/5001	16.9mM BH ₄ ⁻ (CE=20%)
2g STB/(10% NaOH/H ₂ O)/Ni	-1.5/7225	18.3mM BH ₄ ⁻ (CE=15%)
2g STB/(10% NaOH/H ₂ O)/Ni*	-1.3/2500	20.2mM BH ₄ ⁻ (CE=47%)

*膜分離セル (デュポン NAFION 324 カチオン交換膜) 中で電気分解

注: B P = テトラ-*n*-ブチルアンモニウム過塩素酸塩; n a p h = ナフタレン;

G r = グラファイト; C E = 電流効率

【表 2】

表 2：STBからの水素化ホウ素の不形成を示す結果

溶媒/電解質液/陰極	電位/ クーロン
.1M BP/CH ₃ CN/1g LiClO ₄ /1g naph/1g STB/H ₂ (g)/Pd	-3.0/2990
.1M BP/CH ₃ CN/1.2g LiClO ₄ /1g anth/1g STB/H ₂ (g)/Pd	-4.0/2803
.1M BP/CH ₃ CN/5g LiClO ₄ /1g naph/2g STB/H ₂ (g)/Gr	-5.0/285
.1M BP/DMF/5g LiClO ₄ /1g naph/1.5g STB/H ₂ (g)/Gr	-5.0/1800
.1M BP/DMF/5g LiClO ₄ /1.2g naph/1g STB/H ₂ (g)/Pt	-5.0/1293
.1M BP/DMF/5g LiClO ₄ /1.2g naph/1g STB/H ₂ (g)/Gr	-5.0/3000
.1M BP/(.5M KOH/CH ₃ OH)/5g NaClO ₄ /1.5g naph/1.5g STB/H ₂ (g)/Pt	--/4755
.1M BP/(.5M KOH/CH ₃ OH)/5g NaClO ₄ /1.5g naph/1.5g STB/Pt	--/3367
.1M BP/(.5M KOH/CH ₃ OH)/5g NaClO ₄ /1.5g naph/1.5g STB/H ₂ (g)/Gr	-2.67/3000
.1M BP/(.5M KOH/CH ₃ OH)/5g NaClO ₄ /1.5g naph/1.5g STB/Gr	--/3003
.1M BP/(75% CH ₃ OH/HMPA)/5g NaClO ₄ /1.5g naph/1.5g STB/Pt	-3.15/2025
.1M BP/(75% CH ₃ OH/HMPA)/5g NaClO ₄ /1.5g naph/1.5g STB/Ni	-3.25/1000
(1.074M NaOH/CH ₃ OH)/2.12g naph/1.02g STB/Pd	--/500

10

注：BP＝テトラ-*n*-ブチルアンモニウム過塩素酸塩；n a p h＝ナフタレン；
G r＝グラファイト；anth＝アントラセン

20

【0032】

【表 3】

表 3：対照及び不均化パーセンテージ、電気分解無し、室温

電解質液	時間	陰極	分析	不均化
2g STB/10% KOH·H ₂ O	48 時間	なし	38.7 mM	100%
2g STB/10% NaOH·H ₂ O	0	なし	24.4 mM	62%
2g STB/10% NaOH·H ₂ O	3 時間	なし	34.3 mM	88%
2g STB/10% NaOH·H ₂ O	12 時間	なし	39.3 mM	100%
2g STB/10% NaOH·H ₂ O	0	Pd	21.2 mM	54%
2g STB/10% NaOH·H ₂ O	3 時間	Pd	22.8 mM	58%
2g STB/10% NaOH·H ₂ O	12 時間	Pd	23.3 mM	60%
2g STB/10% NaOH·CH ₃ OH	0	なし	8.3 mM	21%
2g STB/10% NaOH·CH ₃ OH	3 時間	なし	19.9 mM	51%
2g STB/10% NaOH·CH ₃ OH	12 時間	なし	21.5 mM	55%
2g STB/10% NaOH·CH ₃ OH	0	Pd	39.7 mM	100%
2g STB/10% NaOH·CH ₃ OH	3 時間	Pd	37.6 mM	96%
2g STB/10% NaOH·CH ₃ OH	12 時間	Pd	28.5 mM	73%

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 ローレンス・ジェームズ・ギルボルト

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 9 2 1 , ボックスフォード , イスプウィヒ・ロード・ 3 9
6

(72)発明者 エドワード・オーガスティン・サリバン

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 9 1 5 , ベバリー , プリンバル・アベニュー・ 4 3

(72)発明者 ノーマン・ルイス・ウエインバーグ

アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 4 0 5 1 , イースト・アマースト , チェースウッド・レーン・ 9
5

F ターム(参考) 4K021 AB25 BA06 BA18 DA13

【外国語明細書】

2005298974000001.pdf

2005298974000002.pdf

2005298974000003.pdf