

博 士 論 文

精密有機合成を指向した  
酸化グラフェン触媒の開発

平成 29 年 3 月

森本 直樹

岡山大学大学院医歯薬学総合研究科

博士後期課程 薬科学専攻



|     |                               |    |
|-----|-------------------------------|----|
| 目次  |                               |    |
| 緒論  |                               | 1  |
| 本論  |                               |    |
| 第1章 | 背景と目的                         | 3  |
|     | 第1節 酸化グラフェン類の有機化学反応への応用可能性    | 3  |
|     | 第2節 酸化グラフェンと酸化グラファイトの定義について   | 4  |
|     | 第3節 GOの合成方法                   | 5  |
|     | 第1項 Brodie法                   | 5  |
|     | 第2項 Staudenmaier法             | 6  |
|     | 第3項 Hummers法                  | 6  |
|     | 第4節 GOの構造について                 | 9  |
|     | 第1項 GOの機器分析                   | 9  |
|     | 第2項 GOの構造モデル                  | 14 |
|     | 第5節 GO, rGOの化学反応性             | 19 |
|     | 第1項 GOの化学反応性                  | 19 |
|     | 第2項 rGOの化学反応性                 | 21 |
|     | 第6節 金属/GO複合体触媒の開発             | 22 |
|     | 第1項 金属/GO複合体の調製               | 22 |
|     | 第2項 金属/GO複合体を用いた触媒反応の例        | 23 |
|     | 第3項 rGOと金属を組み合わせた Tandem反応    | 30 |
|     | 第7節 研究の目的                     | 31 |
|     | 第8節 引用文献                      | 32 |
| 第2章 | GOの自在合成を指向したグラファイトの酸化メカニズムの解明 | 35 |
|     | 第1節 背景と目的                     | 35 |
|     | 第2節 グラファイトの酸化に必要な試薬類          | 37 |
|     | 第1項 前処理や添加剤の役割について            | 37 |
|     | 第2項 水の影響                      | 39 |
|     | 第3節 グラファイトの酸化メカニズムの解明         | 42 |
|     | 第1項 グラファイトの結晶構造変化             | 42 |
|     | 第2項 マンガン種の挙動                  | 44 |
|     | 第3項 GOの表面吸着水について              | 48 |
|     | 第4項 酸化効率の算出                   | 50 |
|     | 第5項 水, 過酸化水素添加の役割について         | 51 |
|     | 第4節 GO合成の最適化                  | 54 |

|     |     |                              |     |
|-----|-----|------------------------------|-----|
|     | 第1項 | 過マンガン酸カリウム量と反応時間の検討          | 54  |
|     | 第2項 | 反応温度の検討                      | 55  |
|     | 第3項 | 過酸化水素に代わるマンガン除去剤の探索          | 57  |
|     | 第5節 | GO のフロー合成                    | 58  |
|     | 第6節 | 小括                           | 60  |
|     | 第7節 | 引用文献                         | 61  |
| 第3章 |     | GO の酸素含有量制御方法の確立と基礎物性測定      | 63  |
|     | 第1節 | 背景と目的                        | 63  |
|     | 第2節 | GO の酸素含有量制御                  | 64  |
|     |     | 第1項 グラファイトの酸化段階における酸素含有量制御   | 64  |
|     |     | 第2項 oGO の還元処理における酸素含有量制御     | 67  |
|     | 第3節 | 各 GO の基礎物性評価                 | 70  |
|     |     | 第1項 メチレンブルーの吸着量の測定           | 70  |
|     |     | 第2項 セシウムイオンの吸着量              | 72  |
|     |     | 第3項 電気伝導性の評価                 | 74  |
|     |     | 第4項 静電容量 (キャパシタンス) の評価       | 76  |
|     |     | 第5項 酸化活性の評価                  | 78  |
|     | 第4節 | 小括                           | 79  |
|     | 第5節 | 引用文献                         | 80  |
| 第4章 |     | GO 類を用いた有機化学反応の開発            | 83  |
|     | 第1節 | GO を酸化剤として用いた Scholl 反応の開発   | 83  |
|     |     | 第1項 背景と目的                    | 83  |
|     |     | 第2項 反応条件の最適化                 | 84  |
|     |     | 第3項 反応前後の GO の構造解析           | 86  |
|     |     | 第4項 反応の形態と各試薬間の相互作用について      | 89  |
|     |     | 第5項 反応メカニズムと既存の酸化剤との比較       | 93  |
|     |     | 第6項 基質検討                     | 97  |
|     |     | 第7項 小括                       | 101 |
|     | 第2節 | rGO を触媒としたインドリンの脱水素化反応の開発    | 102 |
|     |     | 第1項 背景と目的                    | 102 |
|     |     | 第2項 反応の条件検討                  | 103 |
|     |     | 第3項 再利用性の検討                  | 104 |
|     |     | 第4項 不純物の反応系への影響調査            | 105 |
|     |     | 第5項 反応前後での rGO あるいは GO の構造解析 | 106 |

|      |                                  |     |
|------|----------------------------------|-----|
| 第6項  | 反応の活性種の捕捉実験                      | 108 |
| 第7項  | 各炭素材料の比表面積                       | 109 |
| 第8項  | 酸化的触媒反応の条件                       | 110 |
| 第9項  | 基質検討                             | 111 |
| 第10項 | 反応メカニズムについて                      | 113 |
| 第11項 | 小括                               | 114 |
| 第3節  | GO, rGO を Pd 粒子担体とした接触水素化反応      | 115 |
| 第1項  | 背景と目的                            | 115 |
| 第2項  | 触媒の調製と構造解析                       | 118 |
| 第3項  | 担持された Pd の反応性の評価                 | 120 |
| 第4項  | Pd(0)/GO, Pd(0)/rGO の接触水素化反応への応用 | 123 |
| 第5項  | 小括                               | 125 |
| 第4節  | 引用文献                             | 126 |
| 第5章  | 研究の総括と今後の展望について                  | 129 |
|      | 結論                               | 132 |
|      | 謝辞                               | 133 |
|      | 実験の部                             | 134 |
|      | 第2章第2節に関する実験                     | 135 |
|      | 第2章第3節に関する実験                     | 137 |
|      | 第2章第4節に関する実験                     | 139 |
|      | 第2章第5節に関する実験                     | 141 |
|      | 第3章第2節に関する実験                     | 142 |
|      | 第3章第3節に関する実験                     | 143 |
|      | 第4章第1節に関する実験                     | 145 |
|      | 第4章第2節に関する実験                     | 165 |
|      | 第4章第3節に関する実験                     | 167 |

## 本論文における機器分析方法あるいは機器名の略語

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope) . . . AFM

透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope) . . . TEM

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) . . . SEM

X線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy) . . . XPS

固体  $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) . . . 固体  $^{13}\text{C}$ -NMR

エネルギー分散型 X線分析 (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) . . . EDS

X線回折 (X-Ray Diffraction) . . . XRD

熱重量分析 (Thermo-Gravimetric Analysis) . . . TGA

質量分析 (Mass Spectrometry) . . . MS

電子衝撃イオン化法 (Electron Ionization) . . . EI

高速原子衝撃法 (Fast Atom Bombardment) . . . FAB

エックス線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure) . . . XAFS

エックス線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure) . . . XANES

電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance) . . . ESR

## 緒論

目的の化合物のみを作り出す精密有機合成の技術は、廃棄物やエネルギー消費の低減につながるため、精力的に研究が行われている。特に、固体触媒を用いる方法は、生成物の分離が容易であることから、医薬品や石油化学の分野への応用が期待されている。しかし、配位子や官能基を自在に変えることが可能な均一系触媒に比べ、固体触媒などの不均一系触媒は構造の制御が難しく、活性が低いことや選択性が低いことが課題となっている。

本研究では、2次元構造の炭素材料である酸化グラフェン (GO) に着目し、GO を金属触媒の担体あるいは炭素触媒として用いる精密有機合成反応を開発することを旨とした。GO やその類縁体は固体酸や酸化特性など独特な化学反応性を示すことが先行研究で示されている。このような特性を最大限に活かすため、GO の構造や官能基の制御方法の確立に取り組んだ。また、GO 中に含まれる酸素含有量と物性の関連を明らかにし、これらを基に有機化学反応の開発を行った。

第1章ではGOの合成方法や構造について先行研究を基に説明し、その後GOやその類縁体の精密有機化学反応への応用可能性についてこれまでの報告例を交えて論じる。

第2章でGOの合成メカニズム、すなわちグラファイトの酸化メカニズムの解明について記載した。反応系中でのグラファイトの構造変化、マンガンの挙動や化学変化に着目し、その場観察と反応系外分析を組み合わせることで、定性定量的に反応メカニズムを追求した。これにより、GOの合成に必要な試薬類やその量、反応温度や反応時間を最適化した。

第3章は第2章で最適化した合成条件を基に、GOに導入する酸素含有量の制御技術の確立と、各GOの酸素含有量と物性や化学反応性の関係について記した。

第4章ではGO類を用いた有機化学反応の開発について記した。開発した反応は3節に大別し記載した。

第1節ではGOの酸化剤としての特性に着目し、GOを用いた炭素-炭素結合の形成反応 (Scholl 反応) に応用した結果を記している。反応前後のGOの構造解析、物質収支の計算、反応メカニズムの解析を行うことでGO上のどの官能基が反応に寄与し得るのか考察した。また、既存の酸化剤 (超原子価ヨウ素類など) とは異なる酸化反応機構でScholl反応が進行していることを明らかにした。

第2節では還元したGO (rGO) が分子状酸素を酸化剤とした酸化触媒として機能することに着目し、インドリンの脱水素化反応に適応した結果を記した。反応の活性種の同定を行い、触媒的酸化反応に応用するための指針を得た。

第 3 節では GO や rGO をパラジウム (Pd) の担体として用いて接触水素化反応に応用し、触媒性能を評価した結果について記載した。官能基選択性の発現とその化学的根拠に着目し分析を行った結果、GO に担持された Pd と rGO に担持された Pd でそれぞれ異なる反応性を有することを見出し、Pd の反応性の差異が選択性の発現につながることを考察した。

第 5 章で以上の研究内容を総括し、今後の展望について記載した。

# 第1章 背景と目的

## 第1節 酸化グラフェン類の有機化学反応への応用可能性

有機化学反応は反応する物質同士が同じ相に存在する均一系反応と異なる相に存在する不均一系反応に大別される。均一系反応は、不均一系反応に比べ高い反応性と選択性を有するが、反応後に生成物と触媒や試薬との分離操作が必要となることや、再利用できない等の問題がある。

一方で、不均一系反応は反応性や選択性が低くなるといった欠点があるものの、生成物の分離操作が容易である、大スケールへの適応が可能、不均一系触媒とした場合では耐久性や再利用性が高いなどの利点がある。

そこで著者は不均一系反応と均一系反応のそれぞれの利点を備える材料として、ナノ炭素材料に着目した。特に貴金属ナノ粒子を活性炭などの炭素担体に固定化した不均一系触媒は、水素化反応やクロスカップリング反応など、化成品や医薬品の合成において広く利用されている<sup>1</sup>。その機能をさらに高めるために、高度に構造制御された多孔性炭素担体の開発、サイズの均一な貴金属ナノ粒子の固定化、合金の固定化などが検討されている。著者は、高い単位重量当たりの表面積を有し、基質が活性点にアクセスしやすいと考えられる2次元の炭素材料を用いた有機化学反応に着目した。

近年最も着目を集めている2次元炭素材料としてグラフェンがある。グラフェンは炭素原子が蜂巢状に並び二重結合でつながったシート構造をしている<sup>2</sup>。しかし、グラフェンは $\pi$ - $\pi$ スタッキングにより凝集してしまうため、グラフェン単独では安定に存在できない。したがって、何らかの基板上に担持させて用いることがほとんどである。また、大面積での合成は可能であるが、大重量での合成は現状不可能である。

一方、酸化グラフェンは、グラフェン構造に $sp^3$ 性の酸素官能基が導入された構造をしており、安価かつ大量に入手可能なグラファイトを原料とするため十分な供給量の確保が見込め、酸化によって生じる酸素官能基同士の静電反発により、単層でも安定な分散液として存在できる。また酸素含有量を足掛かりとした金属粒子との複合化による触媒化も可能である。近年では酸化グラフェンやこれを還元し酸素官能基を除去した酸化グラフェン (rGO) が化学反応性を有することが明らかになっており、これらの性質を利用した反応の開発も期待できる。

## 第2節 酸化グラフェンと酸化グラファイトの定義について

酸化グラフェン (graphene oxide) と酸化グラファイト (graphite oxide) の定義上の違いは明確である。前者は炭素 1 層の厚みのもので、後者は複数の層が重なったものを指す (Figure 1.1)<sup>3</sup>。AFM や TEM などの微細構造解析を行うことで両者の違いを判別することは可能であるが、多くの文献では酸化グラファイトを超音波処理などにより溶媒中に分散させたものも酸化グラフェンと呼んでいる。

本論文ではグラファイトを酸化し合成した酸化グラフェンあるいは酸化グラファイトを合わせて GO と呼称し、剥離処理などを行っている場合はその旨を別途記載する。

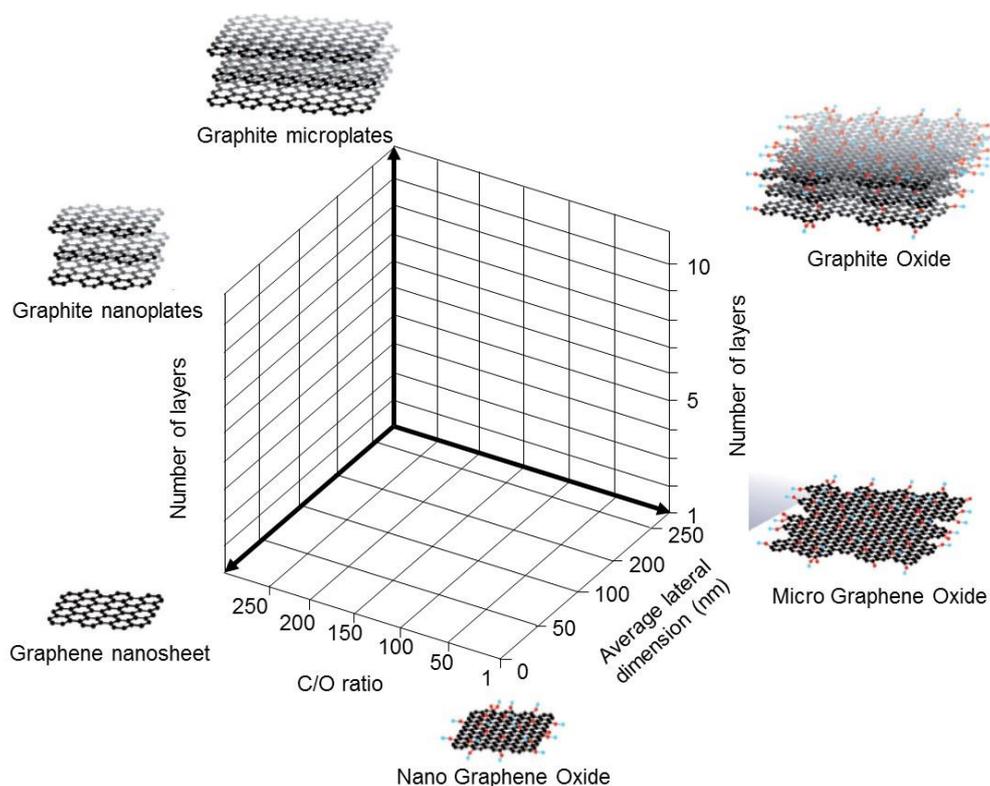


Figure 1.1 グラフェン系材料の定義について

### 第3節 GOの合成方法

グラファイトの酸化手法として、これまでに Brodie 法, Staudenmaier 法, Hummers 法などが知られている。またそれぞれの合成法には改良法が報告されており、これらを合わせたグラファイトの酸化手法を下記にまとめる。

#### 第1項 Brodie法

以下に1859年にB. C. Brodieによって報告された方法を示す<sup>4</sup>。

- ① グラファイト (10.0 g) と塩素酸カリウム (30.0 g) を混合し、過剰量の発煙硝酸を加える。
- ② 混合物を黄色蒸気が発生しなくなるまで60 °Cで3-4日静置する。
- ③ 大量の水で希釈し、蒸留水で洗浄して酸および塩を除く。
- ④ ①-③の操作を4回繰り返す。

酸化処理を繰り返すことで酸素含有量 (酸化の度合い) を高めている。4回目以降は元素組成に変化がなく酸素含有量は一定となる。Brodie法の問題点として合成に多く時間を要するという点がある。そのため、現在ではBrodie法を改良したModified-Brodie法が用いられることが多い<sup>4,7</sup>。酸化剤の量や反応時間、繰り返し酸化の回数を中心として合成条件が改良され、合成に要する時間の短縮を図っている。

#### Modified-Brodie法 (1) <sup>5</sup>

- ① グラファイト (10.0 g) と塩素酸カリウム (50.0 g) を氷冷しつつ混合し、発煙硝酸 (100 mL) を加える。
- ② 混合物を室温で24 h静置する。
- ③ 硝酸水溶液 (60 mL) を加え、60 °Cで4日間、黄色蒸気が発生しなくなるまで加熱する。
- ④ 水 (6 L) に希釈し、蒸留水で洗浄して酸および塩を除く。

#### Modified-Brodie法 (2) <sup>6-8</sup>

- ① グラファイト (10.0 g) と塩素酸カリウム (30.0 g) を混合し、発煙硝酸 (100 mL) を加える。
- ② 混合物を室温で24 h静置する。
- ③ 硝酸水溶液 (60 mL) を加え、60 °Cで3 h、黄色蒸気が発生しなくなるまで加熱する。

- ④ 水 (6 L) に希釈し，蒸留水で洗浄して酸および塩を除く。
- ⑤ 必要に応じて1-5回繰り返し酸化処理を行い，酸素含有量を増加させる。

## 第2項 Staudenmaier法

1898年に報告されたStaudenmaier法はBrodie法の改良法の1種と考えることができる<sup>8,9</sup>。その特徴は反応液に硫酸を添加していることである。これにより，発煙硝酸の使用量を低減でき，Brodie法に比べ比較的安全な合成法となっている。

- ① 硫酸 (87.5 mL) と発煙硝酸 (27 mL) を混合し，30 min静置する。
- ② 攪拌しながらグラファイト (5.0 g) を加える。
- ③ 氷冷しながら，塩素酸カリウム (55.0 g) を30 minかけてゆっくりと加え，室温で96 h攪拌する。
- ④ 混合物を脱イオン水 (3 L) に注ぎ，上澄み液を除く。
- ⑤ 反応物を再び5% HCl水溶液に分散させて硫酸イオンを除き，遠心分離と再分散を繰り返して洗浄する。
- ⑥ 60 °Cで48 h乾燥する。

## 第3項 Hummers法

1958年に開発されたHummers法と従来型のBrodie法やStaudenmaier法との最大の差異は過マンガン酸カリウムを酸化剤として用いている点である<sup>10,11</sup>。これにより，従来の合成法の最大の問題点であった塩素酸カリウムによる爆発の危険性を低減できている (Hummers法でも処理条件によっては爆発を起こす)。以下にW. S. Hummersらによって報告された方法を示す。

- ① グラファイト (100 g)，硝酸ナトリウム (50 g) と硫酸 (2.3 L) を混合し，氷冷しながら攪拌する。
- ② 過マンガン酸カリウム (300 g) を徐々に加える。
- ③ 35 °Cの湯浴中で30 min静置する。
- ④ 30 min後，水 (4.6 L) を加え，98 °Cの湯浴中で15 min静置する。
- ⑤ 反応液を水 (14 L) で希釈する。
- ⑥ 得られた液に3 w%の過酸化水素水を発泡しなくなるまで加える。
- ⑦ ろ過・洗浄を行い不純物を除去する。

### Hummers法の効率化

1999年にグラファイトを前処理 (プレ酸化) することでGOの合成効率を向上できることが示され、**Modified Hummers法**として短時間でのGOの合成に用いられている<sup>8-10</sup>。この方法ではグラファイトのプレ酸化を行う代わりに硝酸ナトリウムの使用を回避することが可能で有害なガス (NO<sub>x</sub>) の発生を抑えることができる。GOの合成においてグラファイトのプレ酸化が有効である詳細な根拠は分かっていないが、グラファイトの硫酸との親和性の向上、グラファイト層間化合物の形成速度の上昇などが要因ではないかと著者は考えている。

以下に**Modified Hummers法**の例を示す。

### Modified Hummers法<sup>12</sup>

- ① 硫酸 (30 mL) にペルオキシ二硫酸ジカリウム (10.0 g), 五酸化二リン (10.0 g) を加え80 °Cに加熱する。
- ② グラファイト (20.0 g) を加え6 h以上かけて室温まで冷却する。
- ③ 反応液をろ過・洗浄し乾燥させプレ酸化グラファイトを得る。
- ④ 硫酸 (460 mL) にプレ酸化グラファイト (20.0 g) に加える。
- ⑤ 過マンガン酸カリウム (60.0 g) を徐々に加え, 35 °Cの湯浴で2 h攪拌する。
- ⑥ 水 (920 mL) を加え, 15 min攪拌する。
- ⑦ 水 (2.8 L), 30 w%過酸化水素水 (50 mL) を加える。
- ⑧ ろ過・洗浄し, 不純物を除去する。

2010年には硝酸ナトリウムの代替としてリン酸を用いる**Improved Hummers法**が報告されている。こちらの方法でもNO<sub>x</sub>などの有害なガスの発生は抑えられている。以下に**Improved Hummers法**の例を示す。

### Improve Hummers法<sup>13</sup>

- ① グラファイト (3.0 g) と硫酸 (360 mL) , リン酸 (40.0 mL) を反応容器に加える。
- ② 過マンガン酸カリウム (18.0 g) を加え50 °Cで12 h攪拌する。
- ③ 反応液を冷却し, 氷 (400 mL) を加える。
- ④ 30%過酸化水素水 (3.0 mL) を加える。
- ⑤ 遠心分離し, 上澄み液を除去する。
- ⑥ 沈殿物にエーテル (200 mL) を加え, 凝集させる。
- ⑦ ろ過を行い精製する。

**Modified Hummers法**や**Improve Hummers法**は硝酸ナトリウムの使用回避に着

眼して開発がなされている。しかしながら、従来の **Hummers** 型酸化法における硝酸ナトリウムの役割はそもそも不明確であり、これらの合成法は化学的な観点からどのような優位性があるのか明らかになっていない。本論文では硫酸と過マンガンカリウムの組み合わせでグラファイトを酸化する手法を総称して **Hummers** 型酸化法と呼称する。

上述したように、**GO** の合成方法として様々な方法が開発され報告されている。これらの中で **Hummers** 型酸化法が最も効率的にグラファイトを酸化できることから、近年着目を集めている。本論文では **Hummers** 法あるいはその改良法で合成した **GO** を扱う。また合成方法などは第 2 章で最適化を行い、第 3 章、第 4 章で用いる **GO** は最適化した合成条件で調製した **GO** を用いている。

## 第4節 GOの構造について

### 第1項 GOの機器分析<sup>14,15</sup>

まず一般的なGOの分析によく用いられる機器分析について説明する。汎用される機器分析手法と用意すべきサンプルの形状、また機器分析から得られる情報についてTable 1.1にまとめた。

Table 1.1 GOの構造解析で用いられる機器分析について

| 分析機器/方法                | サンプル形状                        | 得られる情報              |
|------------------------|-------------------------------|---------------------|
| XPS                    | 粉末, 基板上に分散液を滴下                | 表面官能基の種類と割合, 純度     |
| FTIR                   | ペレット, 膜                       | 官能基の種類と大まかな存在割合     |
| 固体 <sup>13</sup> C-NMR | 粉末                            | 官能基の種類と割合           |
| CHNS元素分析               | 粉末                            | 元素組成, 純度            |
| (SEM)EDS               | 粉末                            | サイズ, 元素組成           |
| SEM                    | SiO <sub>2</sub> /Si基板に分散液を滴下 | サイズ, 層数(数枚程度)       |
| TEM                    | 専用グリッドに分散液を滴下                 | サイズ, 担持物            |
| AFM                    | Mica基板に分散液を滴下                 | サイズ, 厚み, 欠陥の形状      |
| 光学顕微鏡                  | ガラス基板に分散液を滴下                  | サイズ, 大まかな層数         |
| Raman分光                | 粉末, 膜                         | 欠陥の量                |
| XRD                    | 粉末, 膜                         | 層間距離, 残留黒鉛の有無       |
| TGA(-MS)               | 粉末                            | 加熱による質量損失(生成ガス種の同定) |
| pHメーター                 | 分散液                           | 残留硫酸量(精製の程度)        |
| ESR                    | 粉末                            | ラジカルの有無             |

XPSやFT-IR, 固体<sup>13</sup>C-NMRではGOの官能基を分析することが可能である。XPSや固体<sup>13</sup>C-NMRは官能基の定性分析に加えて定量分析も可能であるが, FT-IRは大まかな存在割合の把握に限られる。Figure 1.2にXPS, 固体<sup>13</sup>C-NMR, FT-IRの測定結果を示す。XPS分析ではC 1s領域が主に分析されている。ここではC 1s領域のXPSスペクトルをC-CあるいはC=C結合領域(284.5 eV付近), C-O結合領域(286.4 eV付近), C=O結合領域(288.8 eV)の3つの結合領域に波形分離している<sup>16</sup>。またXPSは官能基の定性分析や定量分析に加え, 元素組成の分析も可能であるため, GOの分析でよく使用される分析手法の1つである。しかしながら, その分析範囲は表面近傍(>3 nm)に限定される<sup>17</sup>。GOの厚みが0.8 nm程度で乾燥し積層した際の層間距離が約8-10 nmであることを考慮する

と、XPS の分析領域は GO の最表面部分に限定されることが分かる。

また、GO の固体  $^{13}\text{C}$ -NMR を測定することで複数の官能基由来ピークを含んだスペクトルが得られる。これらを帰属すると 50-60 ppm に出現するピークがエポキシ基、60-70 ppm 付近に出現するに由来するピークはヒドロキシ基、100-150 ppm に出現するピークは C=C に由来する。カルボキシ基やカルボニル基に由来するピークは強度としては弱くなっているがそれぞれ 160 ppm, 180 ppm 付近に確認できる<sup>16</sup>。

FT-IR を測定しても多数のピークが出現し、既知文献に従い帰属を行うと Figure 1.2c に示したようになるが、1000-1500  $\text{cm}^{-1}$  の指紋領域の帰属は論文<sup>16,18</sup>によってまちまちであるため正確なピークの帰属は困難であると考えられる。

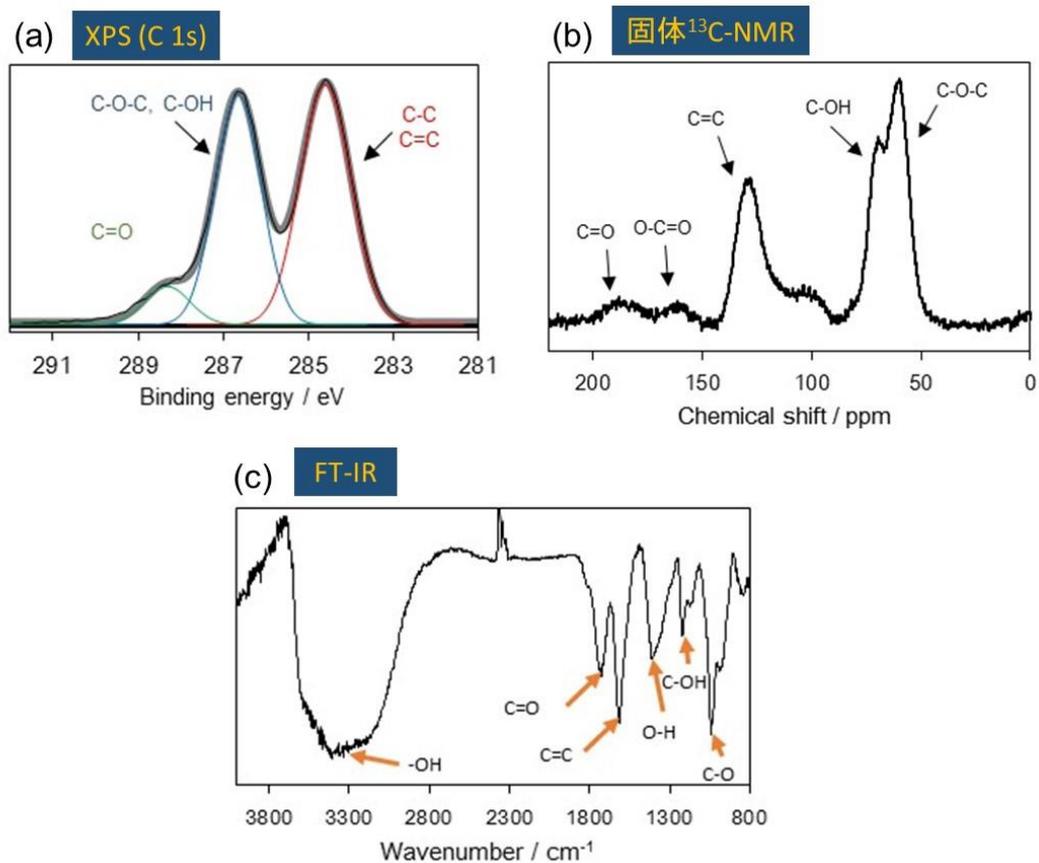


Figure 1.2 GO の構造解析 (a) XPS (C 1s), (b) 固体  $^{13}\text{C}$ -NMR, (c) FT-IR

CHNS 元素分析や EDS では GO の元素組成を測定できる。CHNS 元素分析は燃焼させて発生するガスを分析するため、XPS と異なり試料全体の化学組成情報を分析することができる。また EDS 分析は数 $\mu\text{m}$  程度の厚みまで分析可能であるため、XPS よりも試料の平均的な化学組成情報が得やすい<sup>17</sup>。

GO のサイズや形状の分析には SEM や光学顕微鏡、AFM が用いられる。TEM も同様に GO の形態に用いることも可能であるが、金属粒子などを担持した際に金属粒子の分析などに使用される方が多い。SEM、SEM-EDS、光学顕微鏡、AFM 分析の結果を Figure 1.3 に示す。SEM では GO のサイズや形状などが確認でき、数層程度の積層枚数なら層数を計測できる。また SEM-EDS では画像分析と同時に成分分析を行うことができる。光学顕微鏡では GO の積層構造に起因する構造色が確認できる。超音波処理を行い数層程度まで剥離した GO でも光学顕微鏡で構造を確認することができる。GO の厚みを測定するには AFM が用いられ、測定すると 0.8 nm の厚みが確認される。

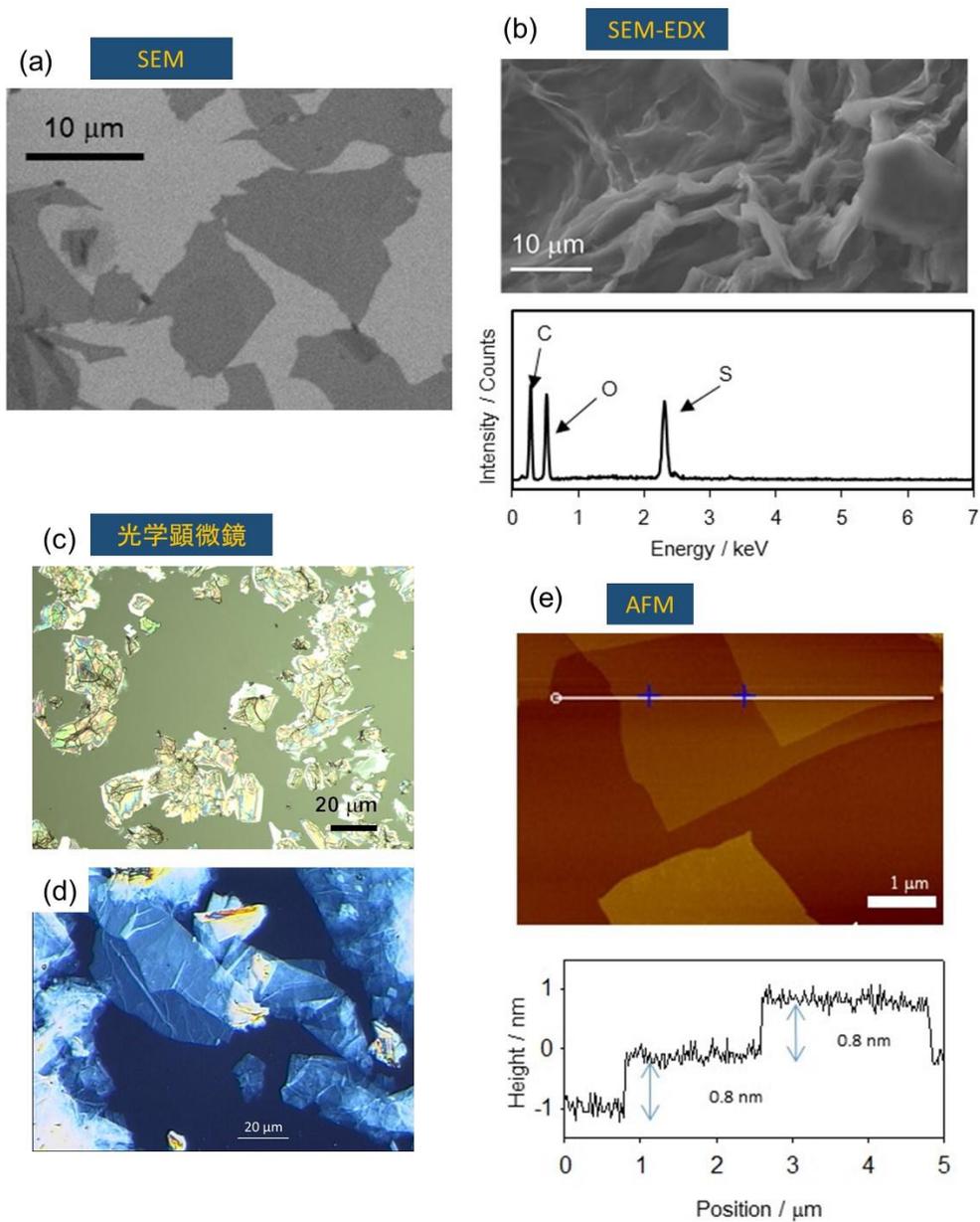


Figure 1.3 GO の構造解析 (a) GO の SEM 画像, (b) GO の SEM-EDS 分析結果, (c) GO の光学顕微鏡写真 (超音波処理なし), (d) 超音波剥離処理後の光学顕微鏡写真, (e) AFM 写真

ラマン分光では GO に含まれる欠陥構造を評価でき、XRD では GO の層間距離や残留グラファイトの有無を評価できる。TGA では GO の加熱過程における質量損失を分析でき、質量分析計と接続させ TGA-MS とすることで発生したガス種の同定が行える。pH メーターは GO 中に残存する硫酸量の評価、つまり精製の程度の評価に用いることができる。ESR では GO 上に存在するラジカルを評価できる。

Figure 1.4 (a), (b) に GO の XRD スペクトルを示す。 $2\theta = 9^\circ$  付近にピークが出現しており、Bragg の式を用いて GO の層間距離を導出すると約 9.8 nm という結果が得られる。また、GO の XRD スペクトルは原料であるグラファイト (002) のピーク強度と比較するとその強度は大幅に減弱していることが分かる。このことから GO は原料であるグラファイトの結晶性が破壊されており、非晶質化していると考えられる。

TGA-MS の測定結果を Figure 1.4 (c) に示す。横軸に温度をとり、縦軸に質量損失率 (%) あるいは発生するガスのマス強度を示している。赤の実線は質量損失率の推移を示しており、質量損失に対応する。質量損失の際に放出されたガス種は連結した EI-MS にて分析されるため、分子量すなわち発生ガス種の同定が可能となる。これによると GO の質量損失は 100-180 °C と 200-280 °C の二段階に分けて起こることが確認された。第一段階目の質量損失では水や一酸化炭素、二酸化炭素などのガスが発生する。また、第二段階目の質量損失では一酸化硫黄あるいは二酸化硫黄を中心としたガスの発生が確認される。

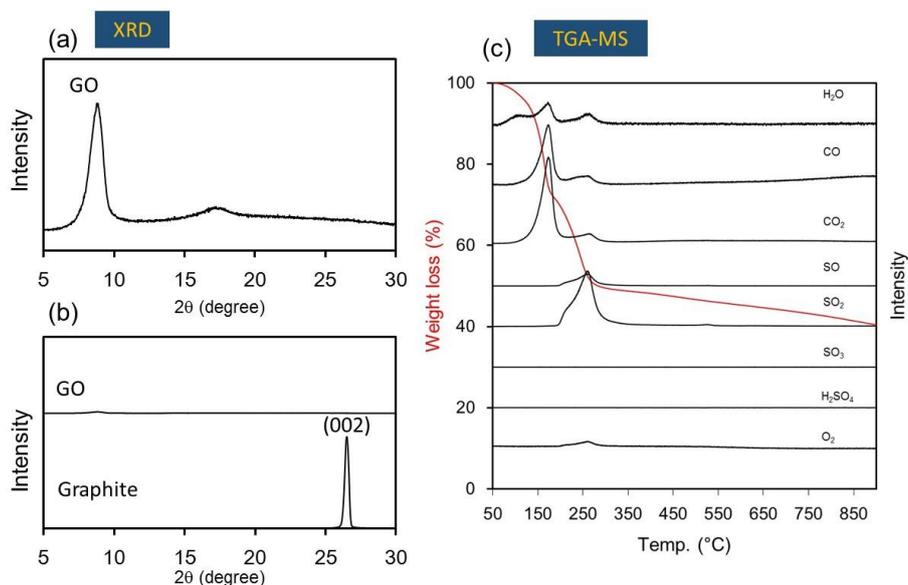


Figure 1.4 (a) GO の XRD スペクトル, (b) GO とグラファイトの XRD スペクトルの比較, (c) GO の TGA-MS 分析結果 (赤色の実線は質量の損失, 黒色の実線は発生ガスのマス強度)

## 第2項 GOの構造モデル

これまでに提唱されているGOの構造モデルをFigure1.5に示す<sup>15</sup>。

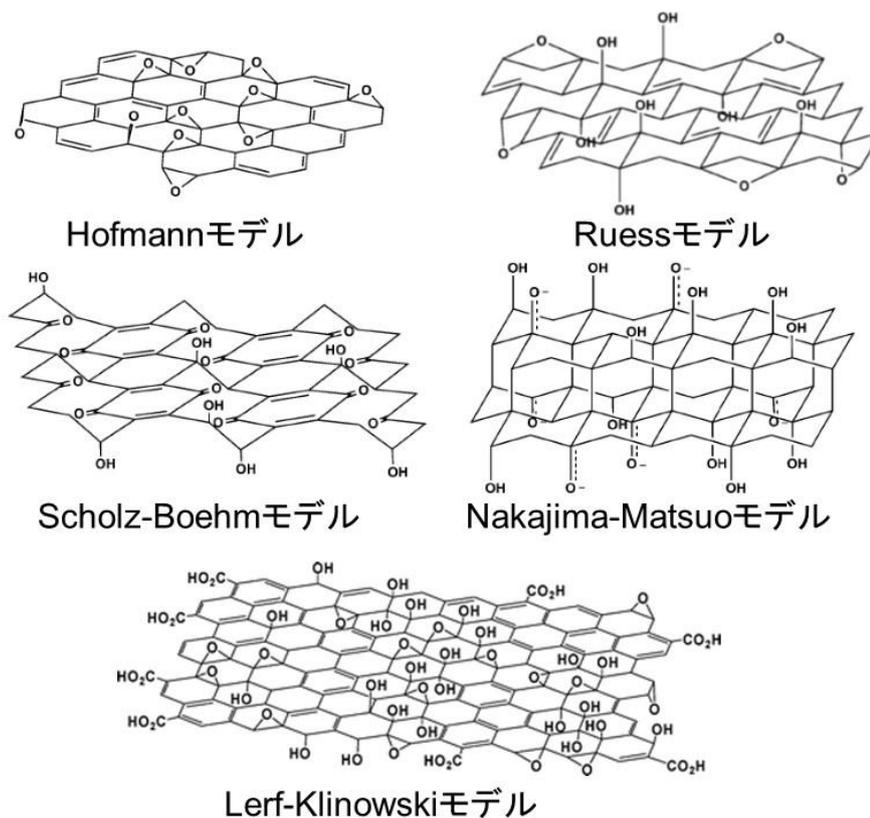


Figure 1.5 提唱されたGOの構造モデル

GOの構造は合成条件によって異なるが、Hummers法あるいはその改良で合成したGOの場合、Lerf-Klinowskiモデルと呼ばれる構造モデルが上述したような機器分析の結果を最もよく反映した構造モデルとして知られている<sup>19</sup>。Lerf-KlinowskiモデルはGOの面内にヒドロキシ基やエポキシ基が存在しており、エッジにカルボキシ基が存在する構造モデルである。カルボキシ基の存在がエッジに限定されるのは、原料であるグラファイトの構造(グラフェンの積層構造)を考慮することで第3級炭素と結合したカルボキシ基の存在が否定されるためである(Figure 1.6 下側)。酸化反応の進行に伴い、面内に欠陥(穴)が形成された場合はエッジが形成されたとみなすことができ、欠陥のエッジの炭素を起点としてカルボキシ基が存在し得る(Figure 1.6 上側)。

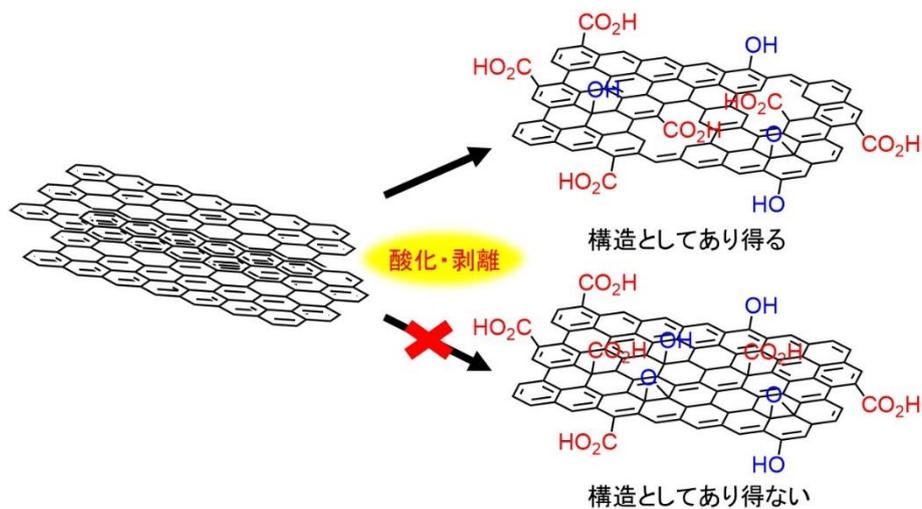


Figure 1.6 Lerf-Klinowski モデルにおけるカルボキシ基の存在位置について

しかしながら、Lerf-Klinowski モデルもやはり完全に実験結果や機器分析結果を反映するモデルではなく、その構造モデルは現在でもなお修正が加え続けられている。まず、Hummers 型酸化法で合成された GO の化学構造に関する近年の研究動向について説明する。

2011 年に Rourke らによって提唱された新しい構造モデルとして酸化デブリがある<sup>20,21</sup>。Rourke らによると GO の構造は Lerf-Klinowski モデルのような構造は有しておらず、あまり酸化が進行していない基底面の GO と高度に酸化された分子サイズの酸化デブリ (Figure 1.7, デブリ成分は赤色楕円で表記) と呼ばれる 2 つの成分から構成されると報告している。これらは通常、互いに密に吸着しているが、GO を水酸化ナトリウム水溶液中で加熱処理を行うことでこれらの成分は分離することができるとされている。

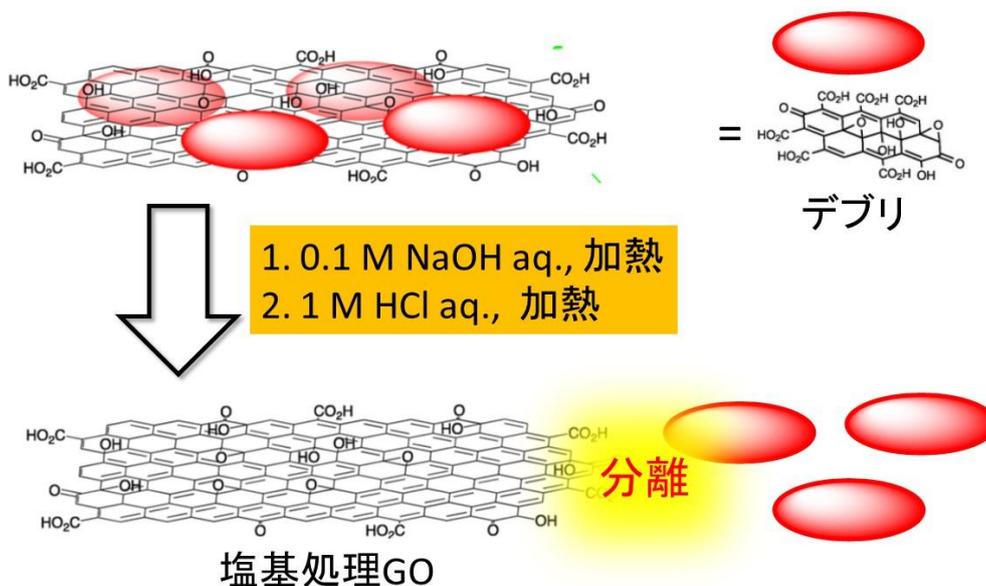
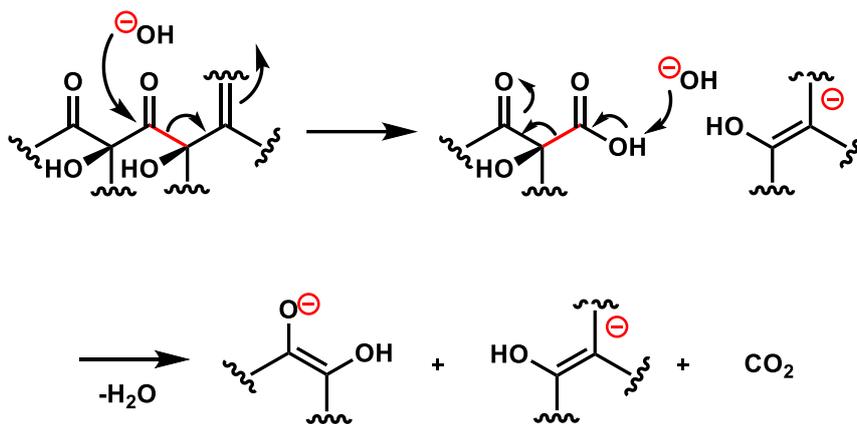


Figure 1.7 酸化デブリについて

Figure 1.3e に示したように GO の面はフラットである。もし、デブリが存在するとすればその存在は AFM において凹凸として検出されるはずであるが、デブリは AFM のような顕微鏡観察でその存在を確認できないため、この酸化デブリの存在について懐疑的な意見もある。

GO は塩基性水溶液中、加熱処理を行うことでその構造が変化することが Tour や Dimiev らによって提唱されている<sup>22,23</sup>。これによると塩基処理を行うことで以下の Scheme 1.1 に示した炭素-炭素結合の切断や脱炭酸を伴い構造が変化すると述べられている。



Scheme 1.1 塩基性水溶液中における GO の構造変化

塩基処理を行った GO の SEM 画像を確認すると GO の構造内に亀裂が生じていることが分かる (Figure 1.8)。また、この塩基処理した GO を中和・洗浄し回

収した GO を再度 SEM にて分析すると原料の GO に比べてサイズが小さくなる  
ことが確認されている。このことから Dimiev らは初めから酸化デブリは存在せ  
ず、塩基処理を行う過程で断片化された GO がデブリの正体ではないかと提唱  
している。

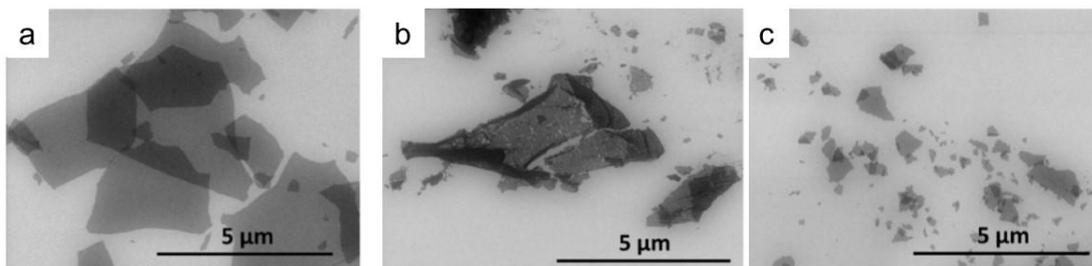


Figure 1.8 塩基処理における GO の形態変化 (a) 反応前, (b) 塩基処理後, (c)  
中和, 洗浄後

また近年 GO の構造に関して、GO の酸性成分に対する議論が活発に行われて  
いる。Tour らは GO の pKa を測定・計算し、GO の pKa は 3.9 程度であることを  
提唱した<sup>22,24</sup>。これは GO 上に存在するとされるカルボキシ基やヒドロキシ基な  
どの pKa<sup>24</sup> と比較して低い値であることから、Lerf-Klinowski モデルにみられる  
既存の官能基のみでは GO の pKa を説明できないとしている (Figure 1.9)。

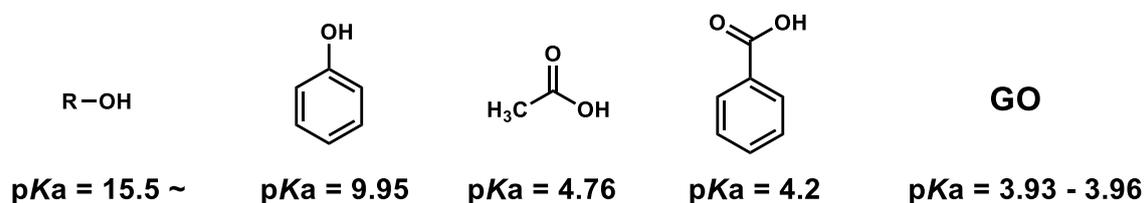


Figure 1.9 GO と官能基モデル化合物の pKa の比較

Tour らは GO の低い pKa を説明するためにビニローグ  
カルボン酸構造の存在を提唱している。ビニローグカルボ  
ン酸は Figure 1.10 に示したようにカルボニル基に対し二  
重結合が隣接し、β位にヒドロキシ基を有する構造をして  
いる。ビニローグカルボン酸はカルボン酸と比べて二重結  
合由来のπ共役系を有する分、共役塩基がより安定化され  
るため、pKa の低下が期待される。また、エッジにしか  
存在せず、存在割合の低いカルボン酸より、ビニローグ

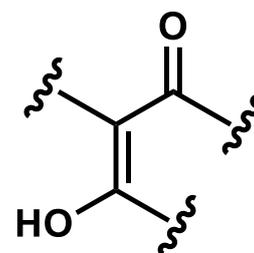


Figure 1.10 ビニローグ  
カルボン酸構造

カルボン酸は量的に多く存在できるため、ビニローグカルボン酸構造が GO の pKa を説明できる酸性官能基とされている。

また、酸性成分に関して別の意見もある。これまで GO は Lerf-Klinowski モデルにみられるように炭素、水素、酸素から構成されると考えられており、その前提で構造モデルも提唱されてきた。しかし、Eigler らは CHNS 元素組成により GO は炭素や水素、酸素などの他に硫黄が 5-6 w%程度含まれていることを報告した<sup>25</sup>。この事実について、Tour らによって報告されている先行研究と合わせて、GO には Figure 1.11 に示したような硫酸エステル構造が存在することを提唱している<sup>26</sup>。これによると Hummers 型酸化法で合成する GO は硫酸溶液中、過マンガン酸カリウムで酸化反応を行った直後は環状硫酸エステル構造が存在している。反応後、水を添加することで環状硫酸エステル構造は加水分解を受けて硫酸エステル構造に変換される。この硫酸エステル構造は水に対して比較的安定で加水分解を受けにくいいため、水で遠心分離した後も GO の構造中に残存する。

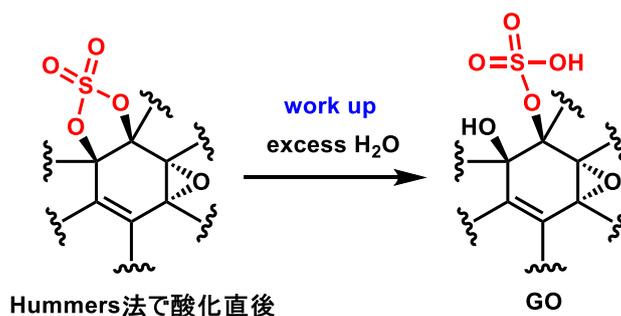


Figure 1.11 硫酸エステル構造について

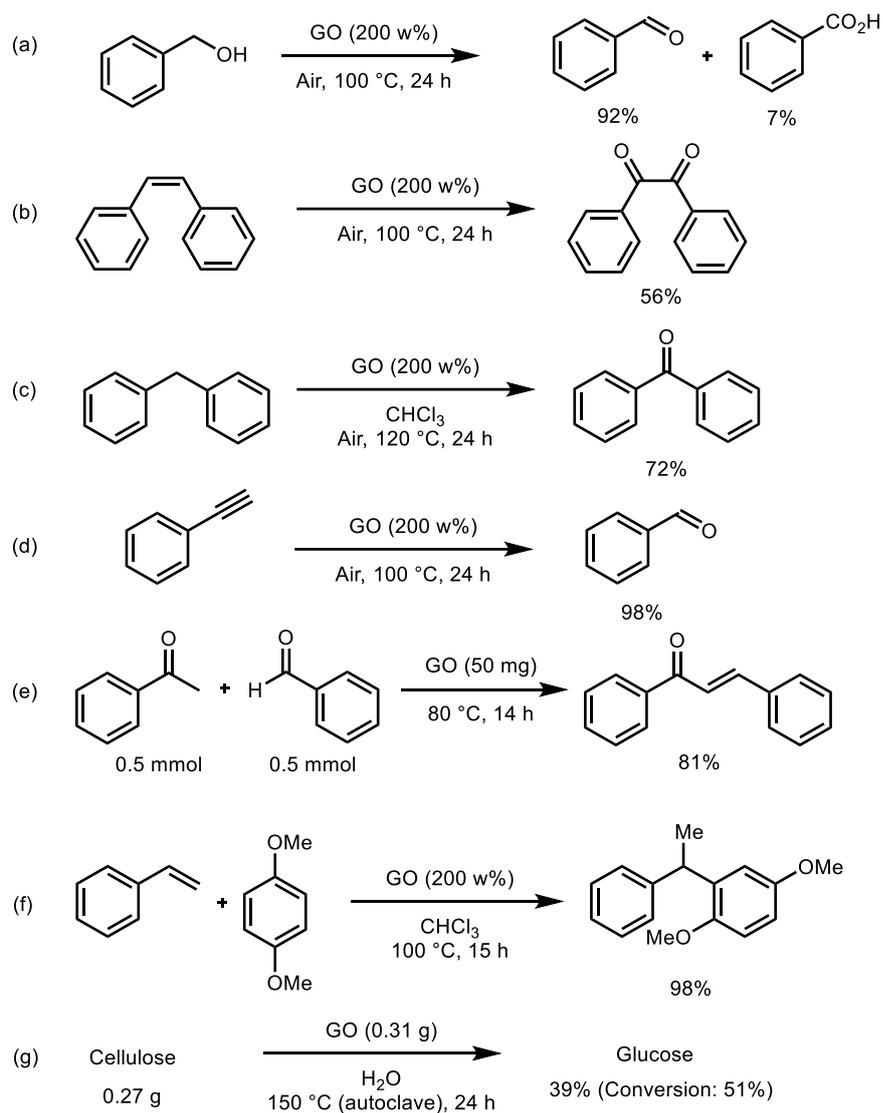
以上のように GO の構造モデルに関してはいまだ不確定な要素が多々あり、現在のところ正確な構造モデルを描くことはできない。本研究においては Lerf-Klinowski モデルを GO の構造モデルとして扱い、Lerf-Klinowski モデルで説明しきれない部分は必要に応じて別途説明を加えるようにする。

## 第5節 GO, rGOの化学反応性

### 第1項 GOの化学反応性

GOは還元処理することでrGOとなる。程度にもよるがGOの還元は温和な還元剤で行うことができるため、GOは還元されやすいと言える<sup>27</sup>。言い換えると、GOは酸化剤である。この性質を利用して、BielawskiらはGOがベンジルアルコールを酸化してベンズアルデヒドを合成できることを報告している (Scheme 1.2a)<sup>28</sup>。この他に、GOを用いた*cis*-スチルベンの酸化、ベンジル位の酸素化反応<sup>29</sup>などの反応に適応できることが報告されている (Scheme 1.2b,c)。

また、前節で述べたようにGOは酸であるため、GOを固体酸として用いた反応も開発されている。これまでにアルキンの水和反応、アルドール反応<sup>30</sup>、Friedel-Crafts反応<sup>31</sup>、セルロースの加水分解<sup>32</sup>が報告されている (Scheme 1.2d-g)。

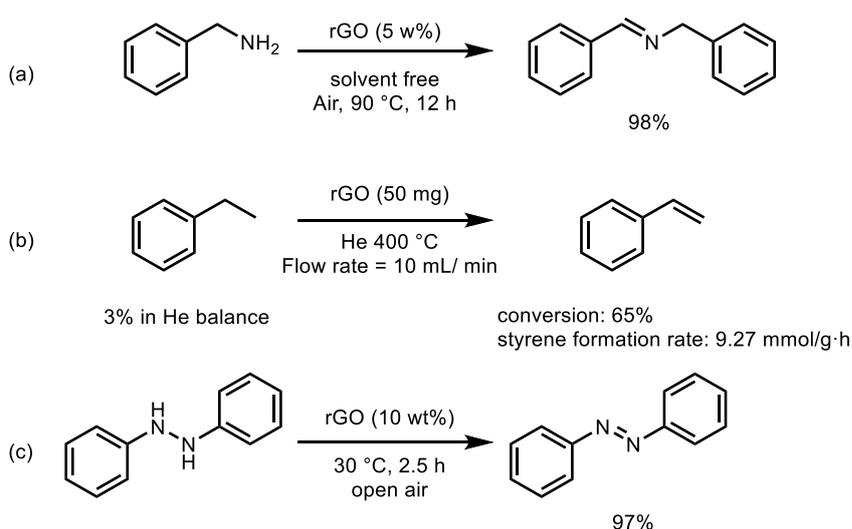


Scheme 1.2 GO を利用した有機化学反応 (a) ベンジルアルコールの酸化, (b) *cis*-スチルベンの酸化反応, (c) ジフェニルメタンの酸素化反応, (d) アルキンの水和, (e) アルドール反応, (f) Friedel-Crafts 反応, (g) セルロースの加水分解反応

## 第2項 rGO の化学反応性

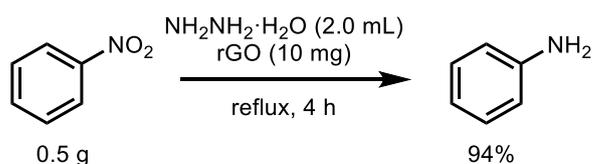
2012年にLohらはGOを水酸化ナトリウム水溶液中で還流することにより還元処理したrGOが、ベンジルアミンの酸化的二量化反応を触媒的に進行させることを報告した (Scheme 1.3a)<sup>33</sup>。GOを酸化剤として用いる場合に比べ、使用するrGOの量は非常に少なく、さらに6回再利用しても触媒の活性が変わらないことを確認している。これはrGOが酸素を酸化剤とした酸化触媒として機能しているため、カーボンブラックやグラファイトを用いても反応はほとんど進行しないことから、rGOに特異的な反応である。

この報告を契機としてrGOを酸化触媒として用いたエチルベンゼンのスチレンへの変換<sup>34</sup>やヒドラゾ化合物のアゾ化合物への変換反応<sup>35</sup>などが報告されている (Scheme 1.3b,c)。



Scheme 1.3 rGO を用いた (a) ベンジルアミンの酸化的 2 量化反応, (b) エチルベンゼンの脱水素化, (c) ヒドラゾベンゼンの脱水素化反応

また Bao らはニトロベンゼンの水素化反応において rGO が触媒として機能することを報告している (Scheme 1.4)<sup>36</sup>。



Scheme 1.4 rGO を用いたニトロベンゼンの還元反応

## 第6節 金属/GO 複合体触媒の開発

### 第1項 金属/GO 複合体の調製

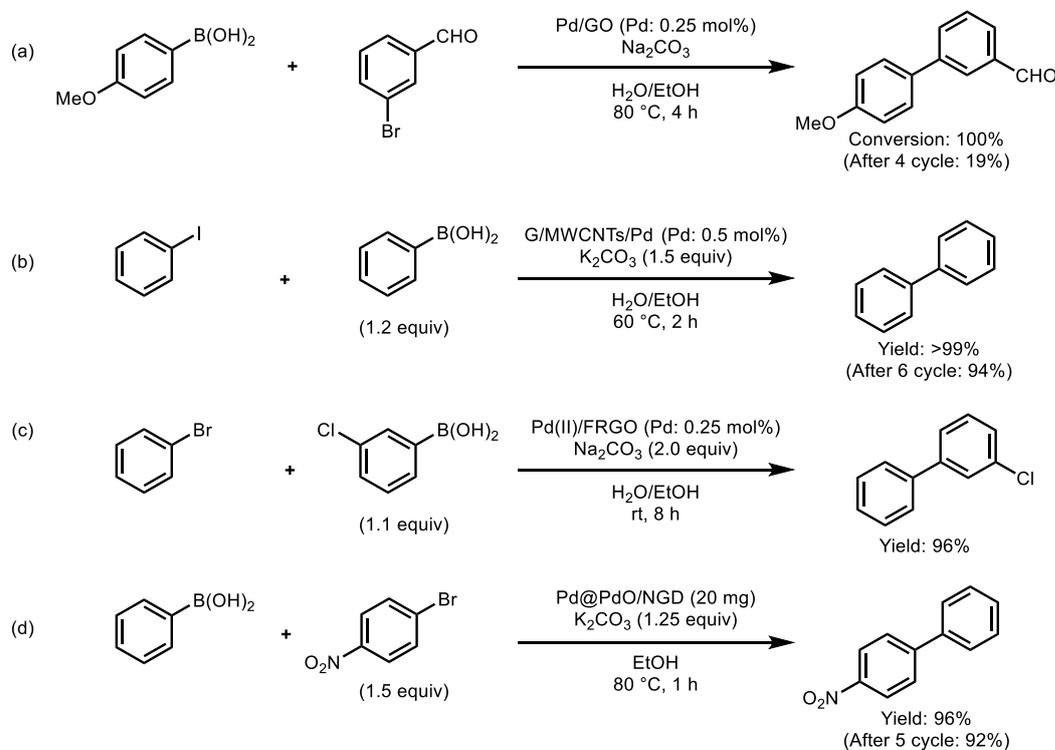
金属/GO 複合体触媒は 2008 年以降活発に研究されている。GO は表面にヒドロキシ基 ( $-OH$ )、エポキシ基 ( $-O-$ )、エッジ部分にカルボニル基 ( $C=O$ )、カルボキシ基 ( $-CO_2H$ ) が存在する。GO 上のこれらの酸素官能基や欠陥は金属イオンと強く相互作用し、核形成サイトとしても働くことができるため、金属ナノ粒子の担体として使用できる<sup>37</sup>。さらに、酸素官能基は極性溶媒への分散性を高めるため、GO は極性溶媒中での触媒反応に適している<sup>38</sup>。また、GO の酸素官能基の一部を還元した rGO を金属ナノ粒子の担体として用いる方法も報告されている<sup>39</sup>。

GO と金属ナノ粒子の複合体の調製法は、ソルボサーマル法、熱還元法、化学的還元法が一般的である。ソルボサーマル法は、GO および金属前駆体を含有した溶液を密閉容器に入れ、溶媒の沸点以上の温度で反応させることにより、金属ナノ粒子を形成させる。熱還元法では、金属イオンが吸着した GO を乾燥させ、不活性雰囲気や還元雰囲気下で数百 $^{\circ}C$ に加熱することで金属が粒子化する。化学的還元法は、ヒドラジンや水素化ホウ素ナトリウムのような強い還元剤を用い、常圧かつ溶液プロセスで複合化が可能であるため、最もよく使用される方法である。これらの方法では、GO も rGO へと変換される。最近では、アルコールなどの穏やかな還元剤を用いた条件下での複合体の作製法が報告されており、GO がほとんど還元されない方法も開発されている。

## 第2項 金属/GO複合体を用いた触媒反応の例

### クロスカップリング反応

2009年に Mülhaupt らはイオン交換法によって調製した Pd/GO 複合体を鈴木-宮浦反応に応用し、触媒回転頻度 (TOF) が  $39,000 \text{ h}^{-1}$  であることを報告した<sup>40</sup>。しかし、Pd を担持する際に GO が凝集しており、十分なパフォーマンスを発揮できていない。また、触媒の再利用時に活性が著しく低下した (Scheme 1.5a)。これは、反応中に GO 上で Pd ナノ粒子の凝集が起きてしまい、Pd 粒子の有効表面積が減少したためである (Figure 1.12)。



Scheme 1.5 Pd/GO 触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング反応

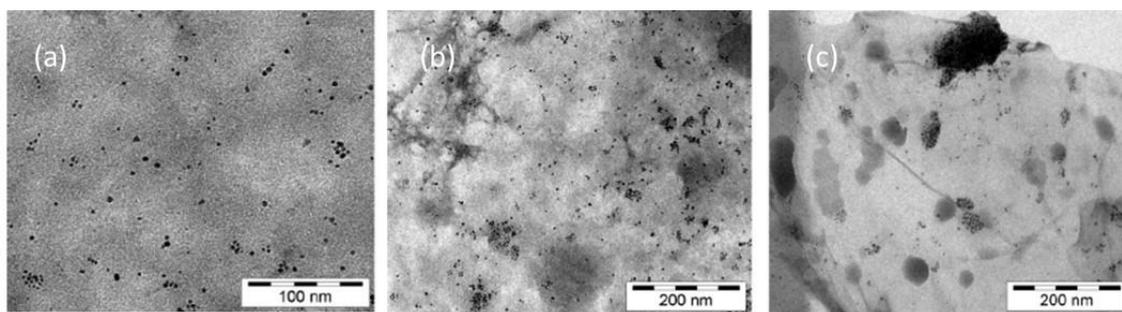
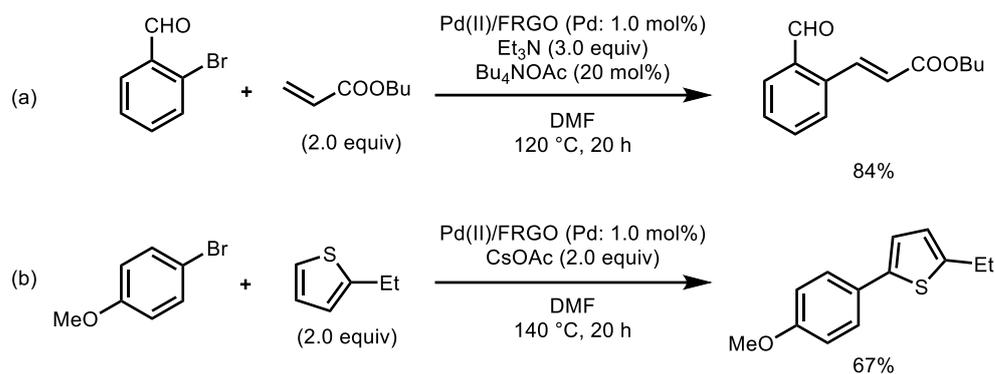


Figure 1.12 Pd/GO 触媒の TEM 写真 (a) 反応前, (b) 1 サイクル後, (c) 4 サイクル後

近年では GO をその他の材料と複合化あるいは化学修飾し、触媒の高活性化や再利用性の改善が検討されている。多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) と GO を複合化することによって適度な空隙を有する積層構造の GO/MWCNTs が得られる。Chen らはこれを担体とし、塩化パラジウムと還元剤であるグルコースを加え、水熱処理することにより rGO/MWCNTs/Pd を調製した<sup>41</sup>。0 価の Pd ナノ粒子を形成する際に GO の還元も同時に起こるが、その程度は低く GO 上に残存した酸素官能基が Pd ナノ粒子の固定化に寄与する。この rGO/MWCNTs/Pd を用いて鈴木-宮浦反応を行ったところ、高収率で反応が進行し、触媒の再利用も活性の低下なく 6 回行うことが可能であった (Scheme 1.5b)。同様の担持方法で MWCNTs や rGO に Pd を担持させた場合は活性が低く、GO を用いることが高活性化の鍵である。この他にも、シクロデキストリンのようなオリゴ糖と GO を複合化した担体も報告されており、再利用性が従来の報告例よりも改善している<sup>42</sup>。

GO 表面の酸素官能基は化学修飾が可能であり、アミノ化<sup>43</sup>やチオール化<sup>44</sup>が報告されている。Xi らは GO を *N*-propylethane-1,2-diamine によりアミノ化し、Pd (II) を担持した触媒 (Pd(II)/FRGO) を開発した<sup>45</sup>。Pd は 6 nm 程度の 2 価のナノ粒子として担持されており、エチレンジアミン骨格が Pd の強固な固定化に寄与している。Pd(II)/FRGO は多様な C-C 結合形成反応に適応可能であり Xi らは鈴木-宮浦反応、Heck 反応、置換チオフェンの C-H 活性化反応に応用している (Scheme 1.5c, Scheme 1.6a, b)。

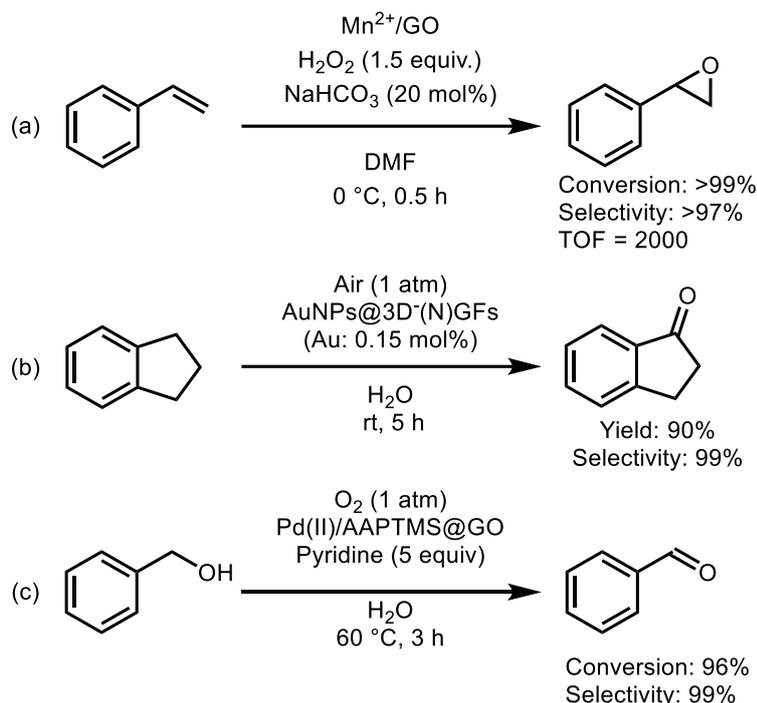


Scheme 1.6 Pd(II)/FRGO 触媒を用いた (a) Heck 反応と (b) C-H 活性化反応

Fu らは GO に窒素原子をドーピングした窒素ドーピンググラフェン (NDG) に Pd を担持させた Pd@PdO/NDG を開発した<sup>46</sup>。担持された Pd ナノ粒子はサイズが約 1.8 nm と従来の Pd/GO 複合体触媒の報告例に比べ 3 分の 1 程度小さい。また Pd@PdO/NDG 触媒が鈴木-宮浦反応において高い再利用性を有していることを実証した (Scheme 1.5d)。

## 酸化反応

金属/GOおよび金属/修飾GO触媒を用いた様々な酸化反応が報告されている。エポキシ化反応は、GOに2価のMnを担持し、過酸化水素を酸化剤として用いることで、高収率かつ高選択的に進行する (Scheme 1.7a)<sup>47</sup>。また、活性なベンジル位のC-H結合は、Auを担持したGO触媒によって酸化され、カルボニル基が生じる (Scheme 1.7b)<sup>48</sup>。また、Pdを担持し、ピリジンを追加することで、選択的にベンジルアルコールからベンズアルデヒドを得る反応も報告されている (Scheme 1.7c)<sup>49</sup>。



Scheme 1.7 金属/GO触媒を用いた酸化反応 (a) オレフィンのエポキシ化反応, (b) 酸素化反応, (c) ベンジルアルコールの酸化反応

このような溶液系の反応では、反応条件が温和であるため、担体の耐久性はそれほど問題とならない。一方、酸素存在下かつ高温条件でGOや活性炭などの炭素材料を触媒担体として使用した場合、担体の燃焼により触媒活性が著しく低下する。仁科らはヒドロシランを還元剤としてPtのGO表面への固定化を行い、2.4 nm程度のPtナノ粒子の形成と同時に高温条件で耐久性を高める役割を持つシリコーンコーティングがGO表面上に形成されることを明らかにした<sup>50</sup> (Figure 1.13)。400 °Cで酸素によるメタンの酸化反応を行うと、市販のPt/C触媒は初期活性が高いものの、炭素分が容易に燃焼するためPtの凝縮が起こり、活性が即座に低下した。一方、Pt/SiGOは高温での反応後にもナノ粒子の構造

を保持し、活性を長期間にわたって持続できることを明らかにした (Figure 1.14)。

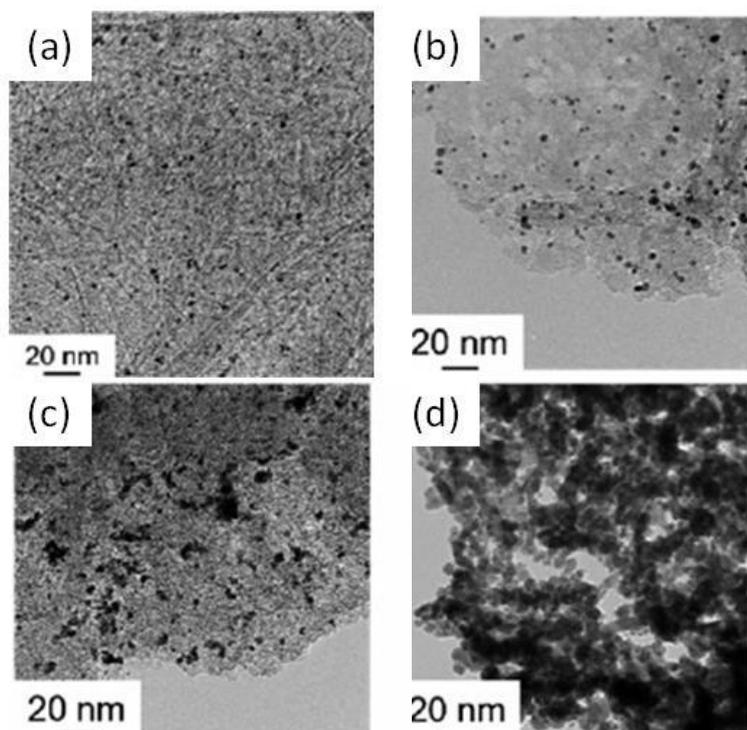


Figure 1.13 TEM 写真 (a) Pt/SiGO, (b) 反応後の Pt/SiGO, (c) Pt/C, (d) 反応後の Pt/C

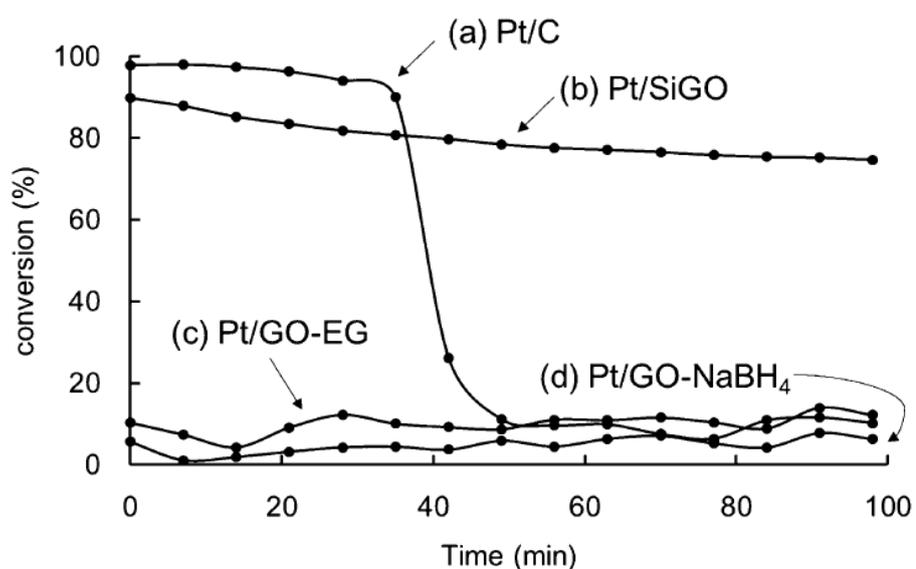
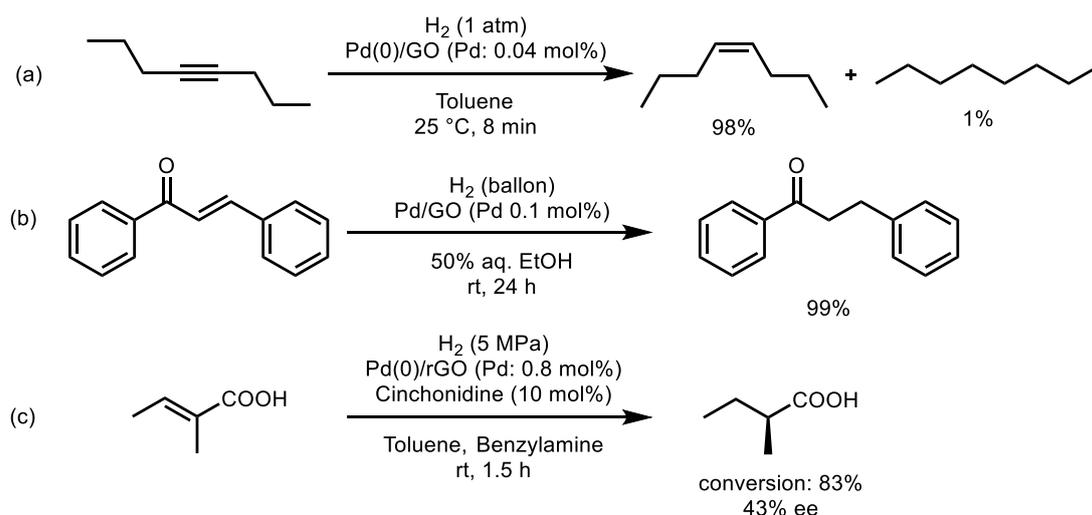


Figure 1.14 メタンの酸化反応における Pt 触媒活性の推移 (a) Pt/C, (b) Pt/SiGO, (c) Pt/GO-EG, (d) Pt/GO-NaBH<sub>4</sub> 触媒

## 接触水素化反応

金属/GO 触媒を用いる接触水素化反応は、クロスカップリング反応に比べて再利用時の活性低下が起こりにくい。水素化反応では塩基等の添加剤を使用する必要が無く、加熱も必要としないことから、GO の凝集が起こりにくいと考えられる。接触水素化反応において官能基選択性は非常に重要である。官能基選択性の制御に関する研究は多くの進展があるが、市販の触媒では官能基選択性が乏しい場合が多い。GO を担体として用いた場合、酸素官能基による配位結合によって Pd の反応性の制御が可能であるため、官能基選択性を指向した触媒開発が行われている。

Pd/GO を触媒として用いる接触水素化反応は、2008 年に Mastalir らによって報告されている (Scheme 1.8a)<sup>51</sup>。触媒活性の評価はアルキンを基質として用いて行っており、生成物として (Z)-アルケンが選択的に得られている。副生成物である (E)-アルケンとアルカンの生成は抑えられている。



Scheme 1.8 Pd 触媒による (a) アルキンの接触水素化反応, (b)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル化合物の化学選択的水素化反応, (c) 不斉水素化反応

著者は、Pd をイオン交換によって GO 上に固定化した Pd/GO が $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物のオレフィン選択的水素化反応に有効であることを報告している (Scheme 1.8b)<sup>52</sup>。Pd の溶出量は 0.2% 未満と少なく、活性の低下なく再利用が可能であることを確認している。また反応前、Pd はイオンとして GO に吸着しているが、反応系中で水素によって還元され Pd ナノ粒子が形成される (Figure 1.15)。

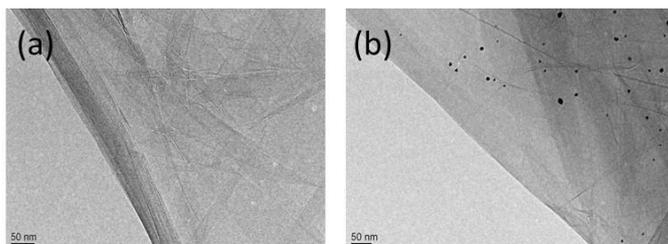


Figure 1.15 (a) 反応前の Pd/GO 触媒, (b) 反応後の Pd/GO 触媒

不斉反応への展開は Szóri らによって達成されている (Scheme 1.8c)。5 MPa という高い水素圧条件を必要とするが、不斉源としてシンコニジンを用いることで 43% のエナンチオマー過剰率を達成している<sup>53</sup>。通常の Pd ナノ粒子による 1,3-butadiene の接触水素化反応では、初期に生成する butene はさらに水素化され butane に変換される。2015 年に Lu らは原子層堆積法によって 1 原子の Pd を rGO に固定化した Pd<sub>1</sub>/graphene 触媒が 1,3-butadiene の接触水素化反応において 100% の選択性で monobutene に変換することを示した<sup>54</sup>(Figure 1.16)。本触媒は、50 h の連続反応においても高い耐久性、選択性を示すことが実証されている。Pd 原子の化学状態が XAFS 分析によって解析され、rGO 中に残存するフェノール性水酸基が Pd の単原子での固定化に重要な役割を果たしていることが提唱された。

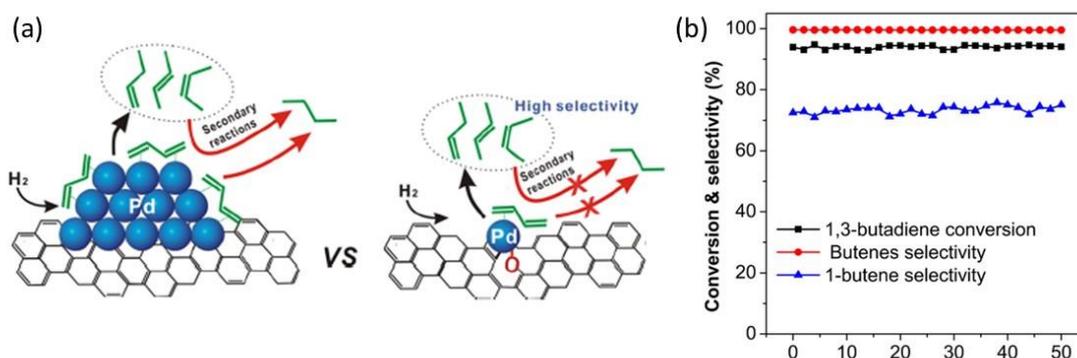
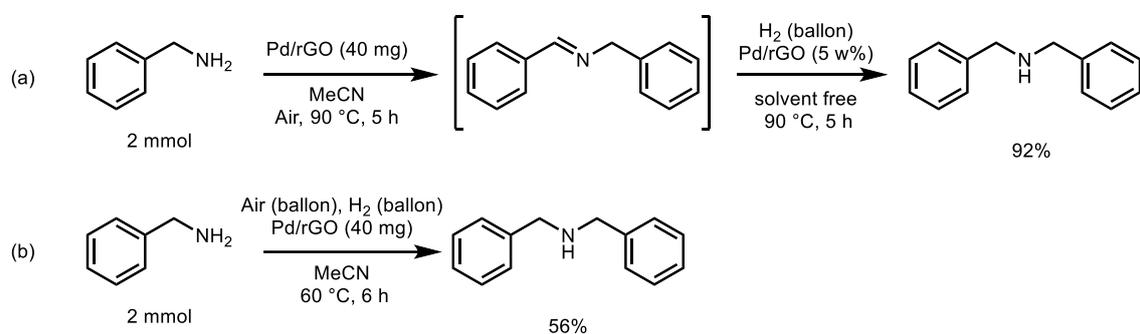


Figure 1.16 (a) Pd<sub>1</sub>/graphene 触媒による 1,3-butadiene の選択的接触水素化反応のイメージ, (b) Pd<sub>1</sub>/graphene 触媒の性能評価, 耐久性試験

### 第3項 rGO と金属を組み合わせた Tandem 反応

GO や rGO の反応性に着目し、GO や rGO を担体のみでなく、触媒としての機能も考慮して金属の反応性と合わせたタンデム型の触媒反応が開発されている。ベンジルアミンの触媒的二量化反応を報告した Loh らは、rGO に Pd を担持し、rGO に担体兼酸化触媒としての機能、Pd ナノ粒子に接触水素化反応触媒としての機能を担わせた 2 機能性触媒を開発している (Scheme 1.9a, b)<sup>55</sup>。これによりワンポットでベンジルアミンの酸化的二量化反応、イミンの水素化反応が同一触媒により達成された。



Scheme 1.9 機能性触媒である Pd/rGO を用いた (a) ワンポット 2 級アミンの合成反応 (b) 酸化・還元同時反応による 2 級アミン合成

## 第7節 研究の目的

GO類は酸素官能基を有する2次元炭素シート材料であり、反応試薬や金属触媒の担体として有機化学分野への応用が期待される。一般にGOの物性や反応性はその構造中に導入されている酸素官能基量(酸素含有量)に依存している。しかし、上述したようにGOの合成方法は確立されているとは言い難く、研究者が各々の方法で合成しているのが現状である。そのため、それぞれのGOに一貫性がなく、その構造制御も困難であった。

まず、これらの問題を解決するために以下の4つ課題を分類し、それぞれに取り組むことにした。

- ① GOの合成メカニズムに基づくGO合成方法の最適化
- ② 最適化した合成方法に基づいたGOの酸素含有量や構造の制御方法の確立
- ③ GOあるいはrGOの基礎物性を活かした有機化学反応の開発
- ④ GOあるいはrGOの金属の担体としての応用可能性の探索

## 第 8 節 引用文献

1. 大寫 幸一郎, 大塚 浩二, 川崎 昌博, 木村 俊作, 田中 一義, 田中 勝久, 中條 善樹, 江口 浩一 編, **2011**, 触媒化学, 丸善出版
2. Q. Yan, M. Gozin, F. Zhao, A. Cohen and S. Pang, *Nanoscale*, **2016**, 8, 4799-4851.
3. P. Wick, A. E. Louw-Gaume, M. Kucki, H. F. Krug, K. Kostarelos, B. Fadeel, K. A. Dawson, A. Salvati, E. Vázquez, L. Ballerini, M. Tretiach, F. Benfenati, E. Flahaut, L. Gauthier, M. Prato and A. Bianco, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 7714-7718.
4. B. C. Brodie, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **1859**, 149, 248-259.
5. Y. Matsuo, T. Kamiya and Y. Sugie, *J. Phys. Chem. Solid.*, **2012**, 73, 1424-1427.
6. Y. Matsuo, T. Kamiya and Y. Sugie, *Carbon*, **2009**, 47, 2782-2788.
7. Y. Matsuo, S. Ueda, K. Konishi, J. P. Marco-Lozar, D. Lozano-Castelló and D. Cazorla-Amorós, *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **2012**, 37, 10702-10708.
8. C. Petit, M. Seredych and T. J. Bandosz, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 9176-9185.
9. L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1898**, 31, 1481-1487.
10. W. S. Hummers, JR., and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339.
11. H. L. Poh, F. Šaněl, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer and M. Pumera, *Nanoscale*, **2012**, 4, 3515-3522.
12. N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva and A. D. Gorchinskiy, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 771-778.
13. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, *ACS Nano*, **2010**, 4, 4806-4814.
14. 第 7 回酸化グラフェンシンポジウム発表資料「酸化グラフェンの構造解析 ―基礎から最先端の分析まで―」
15. 仁科勇太, *SHIMADZU FTIR TALK LETTER*, **2016**, 27, 2-7.
16. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 228-240.
17. 田中 庸裕, 山下 弘巳 編, 2005, 固体表面キャラクタリゼーションの実際, 講談社
18. A. Y. Romanchuk, A. S. Slesarev, S. N. Kalmykov, D. V. Kosynkin and James M. Tour, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 2321-2327.
19. H. He, J. Klinowski, M. Forster and A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 287, 53-56.
20. J. P. Rourke, P. A. Pandey, J. J. Moore, M. Bates, I. A. Kinloch, R. J. Young and N. R. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3173-3177.
21. H. R. Thomas, S. P. Day, W. E. Woodruff, C. Vallés, R. J. Young, I. A. Kinloch,

- G. W. Morley, J. V. Hanna, N. R. Wilson and J. P. Rourke, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3580–3588.
22. A. M. Dimiev, L. B. Alemany and J. M. Tour, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 576-588.
23. A. M. Dimiev and T. A. Polson, *Carbon*, **2015**, *93*, 544-554.
24. Evans pKa table, [http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans\\_pKa\\_table.pdf](http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf)
25. S. Eigler, C. Dotzer, F. Hof, W. Bauer and A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 9490–9496.
26. A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2815–2822.
27. C. K. Chua and M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 291-312.
28. D. R. Dreyer, H. P. Jia and C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6813-6816.
29. H. P. Jia, D. R. Dreyer and C. W. Bielawski, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 4431-4434.
30. H. P. Jia, D. R. Dreyer and C. W. Bielawski, *Adv. Synth. Catal.*, **2011**, *353*, 528-532.
31. F. Hu, M. Pate, F. Luo, C. Flach, R. Mendelsohn, E. Garfunkel, H. He and M. Szostak, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 14473–14480.
32. X. Zhao, J. Wang, C. Chen, Y. Huang, A. Wang and T. Zhang, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 3439 -3442.
33. C. Su, M. Acik, K. Takai, J. Lu, S. Hao, Y. Zheng, P. Wu, Q. Bao, T. Enoki, Y. J. Chabal and K. P. Loh, *Nat. Commun.*, **2012**, *3*, 1298.
34. J. Diao, H. Liu, J. Wang, Z. Feng, T. Chen, C. Miao, W. Yang and D. S. Su., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 3423-3425.
35. L. S. Bai, X. M. Gao, X. Zhang, F. F. Sun and N. Ma, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*, 4545-4548.
36. Y. Gao, D. Ma, C. Wang, J. Guan and X. Bao, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2432-2424.
37. G. Goncalves, P. A. A. P. Marques, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, M. K. Singh and J. Grácio, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 4796-4802.
38. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 228-240.
39. C. Huang, C. Li and G. Shi, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 8848-8868.
40. G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth and R. Mülhaupt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 8263-8270.
41. H. Q. Song, Q. Zhu, X. J. Zheng and X. Q. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 10368-10377.

42. C. Putta, V. Sharavath, S. Sarkar and S. Ghosh, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 6652-6660.
43. Y. Hwang, Y. Heo, Y. Yoo and J. Kim, *Polym. Adv. Technol.*, **2014**, *25*, 1155-1162.
44. H. R. Thomas, A. J. Marsden, M. Walker, N. R. Wilson and J. P. Rourke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 7613-7618.
45. S. Wang, D. Hu, W. Hua, J. Gu, Q. Zhang, X. Jia and K. Xi, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 53935-53939.
46. B. Jiang, S. Song, J. Wang, Y. Xie, W. Chu, H. Li, H. Xu, C. Tian and H. Fu, *Nano Res.*, **2014**, *7*, 1280-1290.
47. W. Zheng, R. Tan, L. Zhao, Y. Chen, C. Ziong and D. Yin, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 11732-11739.
48. M. Mahyari, M. S. Laeini, A. Shaabani and H. Kazerooni, *Appl. Organometal. Chem.*, **2015**, *29*, 456-461.
49. S. Rana, S. Maddila and S. B. Jonnalagadda, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 3235-3241.
50. A. Saito, H. Tsuji, I. Shimoyama, K. Shimizu and Y. Nishina, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 5883-5886.
51. Á. Mastalir, Z. Király, Á. Patzkó, I. Dékány and P. L'Argentiere, *Carbon*, **2008**, *46*, 1631-1637.
52. N. Morimoto, S. Yamamoto, Y. Takeuchi and Y. Nishina, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 15608-15612.
53. K. Szőri, R. Puskás, G. Szöllősi, I. Bertóti, J. Szépvölgyi and M. Bartók, *Catal. Lett.*, **2013**, *143*, 539-546.
54. H. Yan, H. Cheng, H. Yi, Y. Lin, T. Yao, C. Wang, J. Li, S. Wei and J. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 10484-10487.
55. C. Su, R. Tandiana, J. Balapanuru, W. Tang, K. Pareek, C. T. Nai, T. Hayashi and K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 685-690.

## 第2章 GOの自在合成を指向した

### グラファイトの酸化メカニズムの解明

#### 第1節 背景と目的

近年、GOはグラフェン類縁体として着目を集めている。GOに存在する多種多様な酸素官能基によりもたらされる新たな物性の発現は多くのアプリケーションの提唱に繋がっている<sup>1-8</sup>。GOはグラファイトを酸化処理する過程で、グラファイト由来の積層構造が剥離し、単層から数層の厚みとなる。グラファイトの酸化手法としてこれまでに様々な条件が報告されている<sup>9-12</sup>。Hummersらは1958年にグラファイトを硫酸、硝酸ナトリウム、過マンガン酸カリウムの組み合わせで酸化し、酸化グラファイトが調製できることを報告している<sup>13</sup>。この報告は2016年現在、10,000回以上引用されており、またその改良法も報告されている<sup>14-17</sup>。このHummers型酸化法におけるグラファイトの酸化機構を解明するために多くの実験<sup>18,19</sup>や計算<sup>20-24</sup>がなされているが、十分に解明されていない。

Hummers法あるいは改良Hummers法によるグラファイトの合成メカニズムの解明は、GOの自在な合成手法の確立の一助となると期待できるため、基礎科学分野のみならず、アプリケーションの開発においても重要である。しかしながら、Hummers法では腐食性の硫酸や強力な酸化剤である過マンガン酸カリウムを使用しており、反応の過程をXPSやFT-IR、元素分析などの機器で追跡することができない。そこで著者は放射光によるin situ XRDとin situ XAFSに着目し、これらを用いたグラファイトの酸化過程の動的観察を行うことにした。そして、これらのデータと原子吸光やUV-Vis、元素分析による静的観察の結果を複合してHummers型酸化法によるグラファイトの酸化メカニズムを解明しようと考えた。また、GOの生成機構を解明するにあたり、反応系を単純化するためにGOの合成に必要な最低限な試薬とその量を決定することにした (Figure 2.1)。

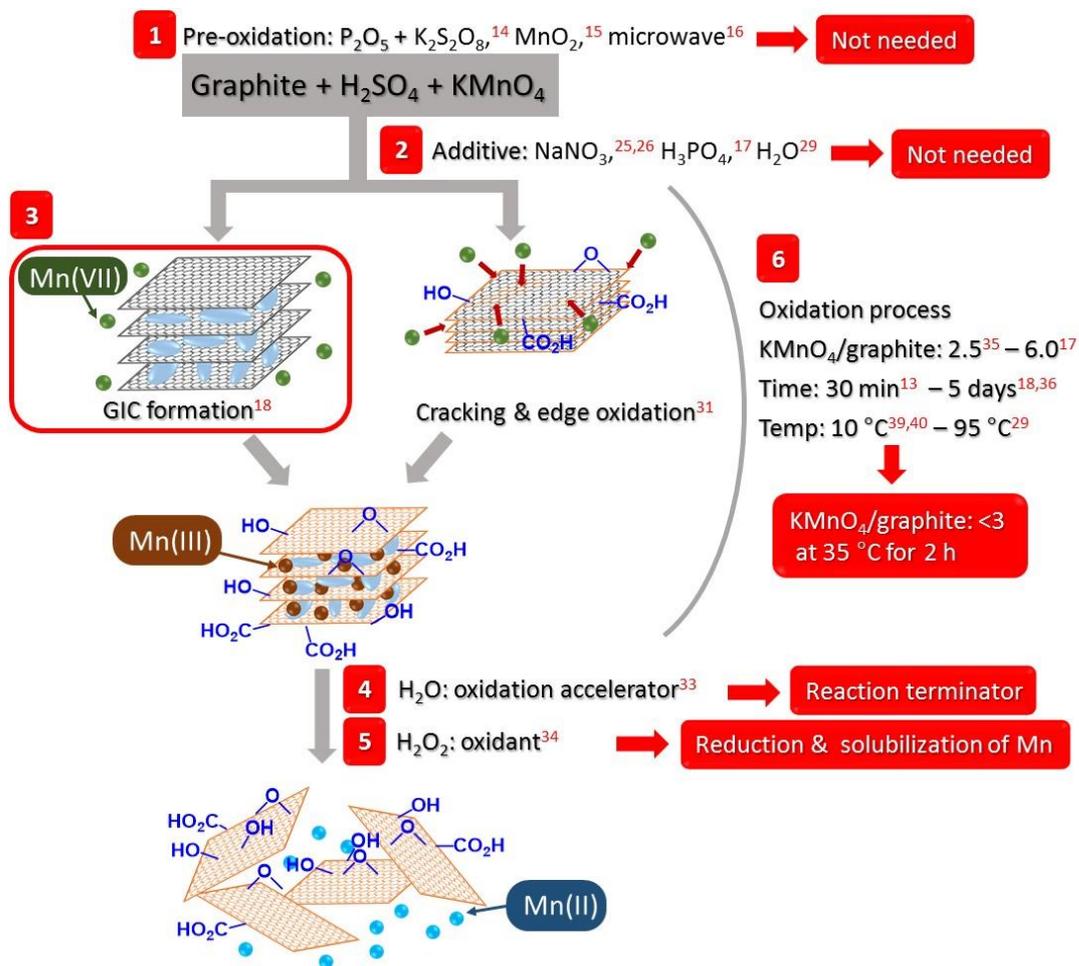


Figure 2.1 Hummers 型酸化法の種類，また想定されるメカニズムや試薬の役割と本研究から解明できたその必要性

## 第2節 グラファイトの酸化に必要な試薬類

### 第1項 前処理や添加剤の役割について

Hummers 法ではグラファイトを硫酸、硝酸ナトリウム、過マンガン酸カリウムの組み合わせで酸化し、反応後、ワークアップの際に水と過酸化水素水を加える。Hummers 法において過マンガン酸カリウム由来の7価のマンガンが酸化反応の活性種であると想定されているが、硝酸ナトリウムの役割は明らかになっていなかった。また、近年ではこの硝酸ナトリウムを使用しない Hummers 型酸化法の開発も行われている。例えば、Tour らはリン酸を硝酸ナトリウムの代わりに代用することができると報告している<sup>17</sup>。Kovtyukhova らはグラファイトを五酸化二リン、過硫酸カリウム、硫酸の組み合わせで前処理を行うことで硝酸ナトリウムの使用を回避できると報告している<sup>14</sup>。同様にグラファイトを酸化マンガンやマイクロ波で前処理し、これを原料として GO を合成する方法も報告されている<sup>15,16</sup>。

しかし、硝酸ナトリウムの役割自体が明確でない以上、これらの代替化合物や前処理の役割は不明であった。Tour らの報告によると、まず Hummers 型酸化反応ではグラファイト層間化合物 (GIC) を経由して反応が進行する<sup>18</sup>。GIC の形成には酸化剤が必要であることを考慮すると、これらの添加剤は酸化剤として機能し GIC の形成を促進させると考えられる<sup>25,26</sup>。

XRD (CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) を用いて GIC の形成の有無を指標として、硝酸ナトリウムの役割を推察した。グラファイトと硫酸を単に混合するのみでは  $2\theta = 26.6^\circ$  にピークが出現した (Figure 2.2a(i))。使用した XRD の X 線波長が  $1.54 \text{ \AA}$  であることを考慮してこのピーク位置を基に Bragg の式から層間距離を算出したところ  $0.335 \text{ nm}$  であり、グラファイトの層間距離と一致していることから GIC は形成されていないことが分かった。グラファイトに硝酸ナトリウム、硫酸を添加し XRD を測定したところ  $2\theta = 24\text{-}25^\circ$  付近に GIC に対応する新たなピークが出現した (Figure 2.2a(ii))。同様にして層間距離を算出すると層間距離は  $0.712\text{-}0.741 \text{ nm}$  となり、グラファイトに比べ層間距離が拡張されていることが確認できた。この層間距離は Tour らの報告<sup>18</sup> と概ね一致していることから GIC が形成されていることが確認できた。以上の結果から硝酸ナトリウムは酸化剤として機能しており GIC の形成を促進させていることが確認できた。しかし、硝酸ナトリウムの代わりに微量の過マンガン酸カリウムを添加した場合でも同様の GIC の形成が確認できた (Figure 2.2a(iii))<sup>27,28</sup>。以上のことから硝酸ナトリウムは酸化剤として GIC 形成を促進する機能があるが、それはごく少量の過マンガン酸カリウムでも代用可能なことであることが分かった。

また硝酸ナトリウムを用いて合成した GO と硝酸ナトリウムを添加せずに合成した GO を XPS, CHNS 元素分析を用いて比較してみたところ得られる GO の化学構造, 元素組成に大きな差異は確認できなかった (Figure 2.2b, d)。また SEM によって得られるそれぞれの GO の形態を確認してもサイズや厚み (層数) などに差異はなかった (Figure 2.2c)。

以上の結果から Hummers 法におけるグラファイトの酸化において硝酸ナトリウムは不要と判断し以降の実験では硝酸ナトリウムを用いず, Hummers 型酸化法で GO を合成している。また, 硝酸ナトリウムを添加しなくても狭義の定義の GO (単層の GO) を合成できることから, 硝酸ナトリウムに代わる添加剤や前処理なども不要と判断した。

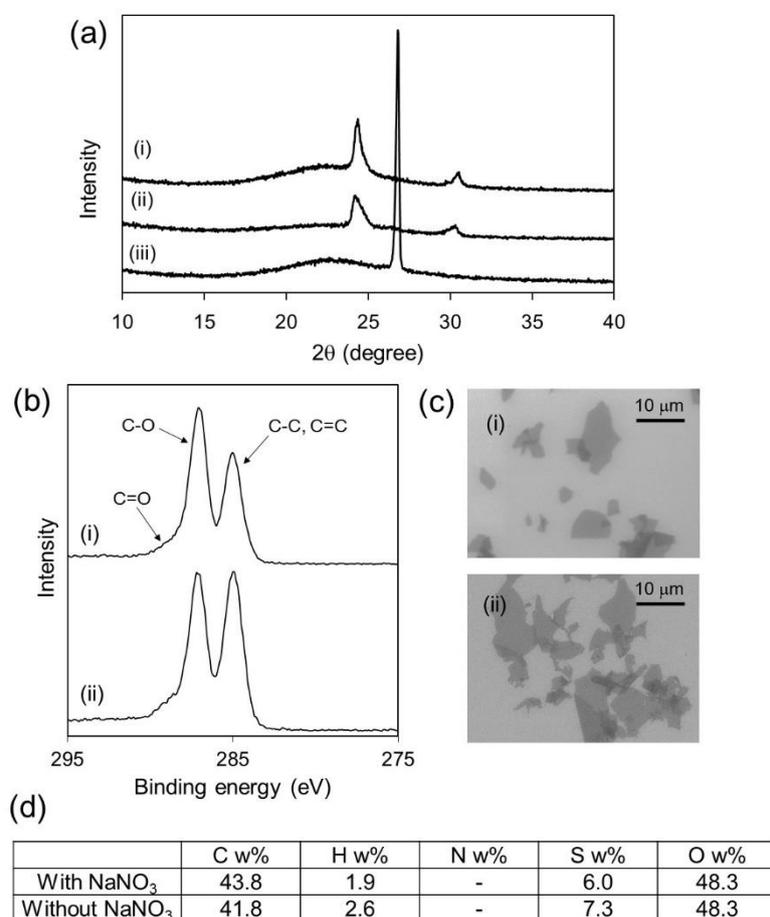


Figure 2.2 (a) XRD スペクトル (i) グラファイトに硫酸と 10 w% の過マンガン酸カリウムを添加したもの, (ii) グラファイトに硫酸と 50 w% の硝酸ナトリウムを添加したもの, (iii) グラファイトに硫酸を添加したもの, (b) 合成した GO の XPS スペクトル (i) 硝酸ナトリウム添加, (ii) 硝酸ナトリウム無添加, (c) 合成した GO の SEM 写真 (i) 硝酸ナトリウム添加, (ii) 硝酸ナトリウム無添加, (d) 各 GO の元素組成

## 第2項 水の影響

Shi らは水の添加がグラファイトの酸化反応を促進すると報告している (Figure 2.1, step1)<sup>29</sup>。これを検証するために硫酸と水を混合し、水を 20, 10, 5, <0.001 vol% 含む硫酸液を調製した。これらの硫酸液を用いて GO を合成し、得られる GO の構造解析を行い解析・評価した。その結果、XPS では水の添加量が増加するにつれて 286.4 eV 付近の C-O 結合に由来するピークが 284.5 eV 付近の C-C, C=C 結合に由来するピークに比べて増加していることが確認された (Figure 2.3a)。したがって XPS の結果からは水を添加することで酸化が効率的に進行すると読み取ることができ、これらの結果は Shi らの報告と一致した。

次に CHNS 元素分析で各サンプルの元素組成を分析した。無水条件で反応を行った場合と、5, 10 vol% の水を添加して反応を行った場合では酸化度合の指標となる酸素含有量に変化はなく、10 vol% 程度の水は反応を阻害しないことが分かった。一方で 20 vol% の水を添加した場合では酸素含有量は 39.3 w% と低下しており酸化反応が阻害されていることが確認できた (Figure 2.3b)。

水で酸化が促進されるとする XPS の結果と阻害されるとする CHNS 元素分析の結果で矛盾が生じた。より詳細にこの現象を調査するために、光学顕微鏡を用いて各 GO の形態を観察した (Figure 2.3c)。その結果、無水条件下酸化して調製した GO や 10 vol% の水を添加して調製した GO はグラファイト構造が剥離し数層の状態になっていることが確認された。一方で水を 20 vol% 添加して合成した GO では酸化が不十分でグラファイト構造の剥離が十分に進行していない領域が確認された (Figure 2.3c (i))。十分に酸化された GO は超音波処理によって単層まで剥離し、同時に断片化することが知られている<sup>31</sup>。無水条件下酸化して調製した GO や 10 vol% の水を添加して調製した GO は超音波処理により積層構造に由来する構造色が消失しており剥離していることが確認された (Figure 2.3c (ii), (iii), (v), (vi))。また GO サイズも縮小し断片化していることが確認された。一方で、20 vol% の水を添加して合成した GO は超音波処理を行っても剥離と断片化は部分的にしか起こらず、酸化が十分に進行していないグラファイト構造が残存した (Figure 2.3 (i), (iv))。

以上の結果から GO 合成における水の影響について以下のように考察した。XPS の測定領域は厚み方向で <3 nm と表面近傍に限られる。GO の一枚の厚みが約 0.8 nm であることを考慮すると、XPS から得られる情報は表面近傍の情報に限定されてしまう。水を添加することでマンガンの酸化グラファイト中からの放出が促進され<sup>30</sup>、酸化反応の活性種である 7 価のマンガンはグラファイト内部ではなく反応溶液中に存在しやすくなる。したがって水を添加した場合は

主にグラファイトの表面酸化が起こっており、内部の酸化は十分に進行していないと考えられる。光学顕微鏡観察において未剥離の酸化グラファイト成分が残存していた結果もこの表面近傍が酸化されたとする仮説を支持できる。この表面がよく酸化された GO を XPS で測定すると表面近傍の高度に酸化された構造が主として観測され C-O 結合に由来するピークが高い強度で出現したと考えられる。一方で、元素分析は試料を燃焼させて発生するガス種を分析するため、バルクな測定が可能になり内部構造を合わせた酸化度の評価ができる。

以上のことから、水の添加により主に表面が酸化されるため XPS では高度に酸化されたような波形が得られるが、実際は内部の酸化が十分に進行しておらず、酸素導入量としては低くなり、剥離が十分に起こらず未剥離の酸化グラファイトが残存していることが確認された。したがって、10 vol%以上の水の添加は Hummers 型酸化反応においてマンガン種のインターカレーションを阻害してしまうため避けるべきだと結論付けた。以降の実験では市販されている 95% 硫酸を用いて GO を合成している。

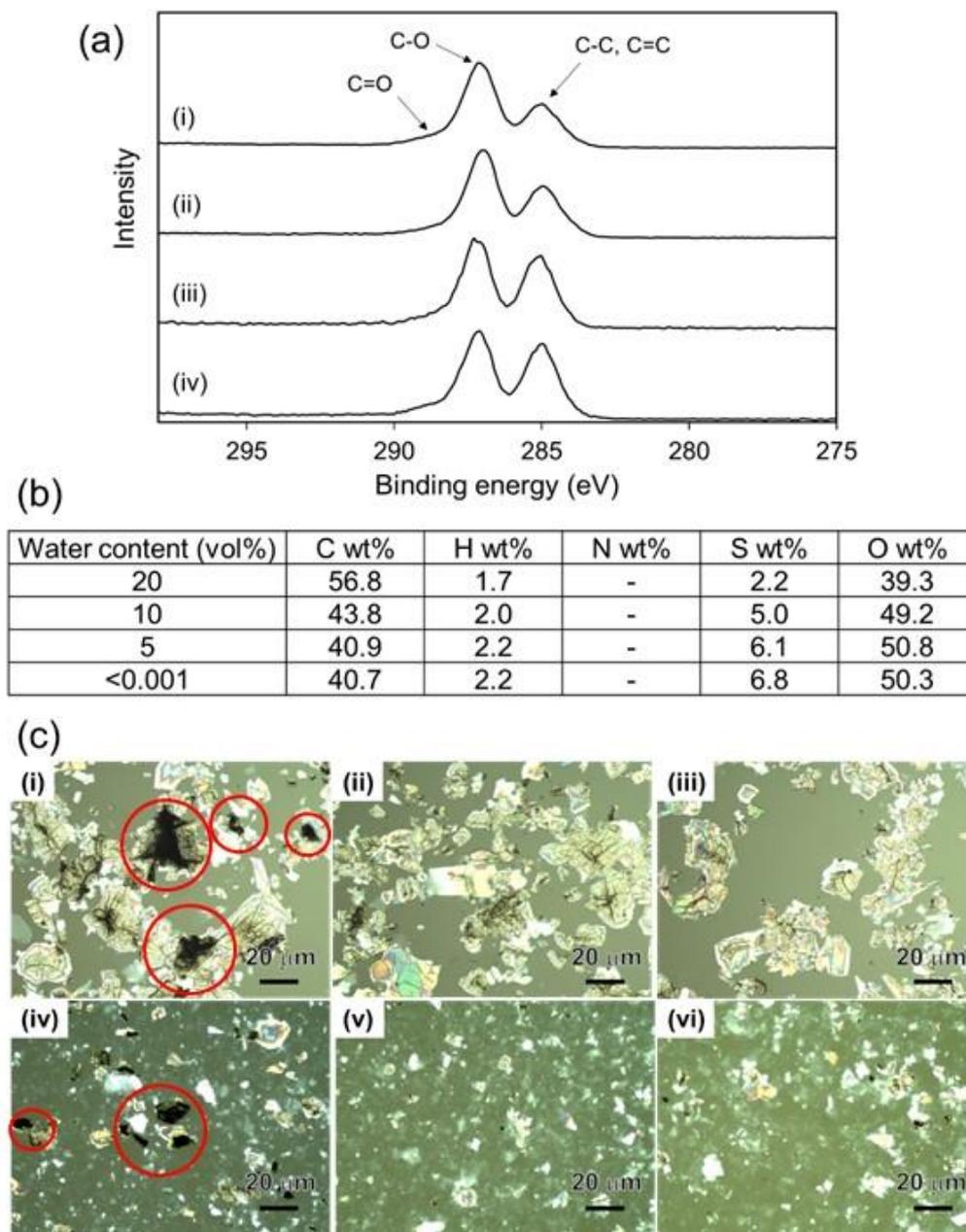


Figure 2.3 グラファイトの酸化時の水添加による GO の構造変化の検討 (a) GO の XPS スペクトル (i) 20 vol%, (ii) 10 vol%, (iii) 5 vol%, (iv) <0.001 vol% の水を添加, (b) 各 GO の元素組成, (c) 光学顕微鏡写真 (i) - (iii) 調製直後の GO, (iv) - (vi) 超音波処理後の GO (i) と (iv) : 20 vol%, (ii) と (v) : 10 vol%, (iii) と (iv) : <0.001 vol% 赤丸は GO の酸化が不十分な部分

### 第3節 グラファイトの酸化メカニズムの解明

#### 第1項 グラファイトの結晶構造変化

グラファイトの酸化は Tour らの主張するように GIC を経由して反応が進行するのか<sup>18</sup>, あるいはグラファイト表面の炭素シートがせん断されマンガンを含んだ溶液が浸潤し酸化反応が進行するのか明らかになっていなかった<sup>31</sup>。

XRD を利用してグラファイトの結晶構造の経時変化を分析した。通常の XRD では測定に数分の時間を要するためその場観察はできない。一方で強度の高い放射光 ( $\lambda = 0.8 \text{ \AA}$ ) を利用することで、瞬間的な XRD 測定が可能になりグラファイトの結晶構造の変化をリアルタイムで確認することが出来るようになる。この放射光を利用したグラファイトの酸化過程の構造解析がこれまでになされている<sup>32</sup>。

結果を Figure 2.4 に示す。グラファイトのみを測定すると  $2\theta = 13.9^\circ$  にピークが確認できた。層間距離を Bragg の式から算出すると  $0.331 \text{ nm}$  であった。このグラファイト由来のピークは過マンガン酸カリウム/硫酸液を添加し反応開始させた後、 $1 \text{ min}$  で消失し代わりに  $2\theta = 11.8^\circ$  に新たなピークが出現した。層間距離を計算すると  $0.778 \text{ nm}$  となり、GIC が形成されていることが確認され、層間距離は既知文献<sup>18</sup>や Figure 2.2a の結果とも一致していることが確認できた。

GIC に対応するピークは過マンガン酸カリウム/硫酸液を添加する前のピークと同程度の強度を保っていることから、この段階ではグラファイト由来の結晶構造は破壊されていないことが分かった。 $30 \text{ min}$  後にはこの GIC に対応するピーク強度は大幅に減少し、 $60, 90, 120 \text{ min}$  後では消失した。これは酸化反応の進行に伴ってグラファイト由来の結晶構造が破壊され非晶質化した結果と考えられる。一方、反応開始  $30 \text{ min}$  以降において  $2\theta = 5-6^\circ$  付近に低強度ながらピークが出現した。層間距離は  $0.791 \text{ nm}$  で、酸化反応が進行して結晶構造の乱れた酸化グラファイトに対応するピークと考えられる<sup>18</sup>。 $30 \text{ min}$  以降に出現している  $2\theta = 13-14^\circ$  のピークは酸化グラファイトに対し、さらに硫酸やマンガンがインターカレートした非晶質炭素に由来するピークと考えられる。

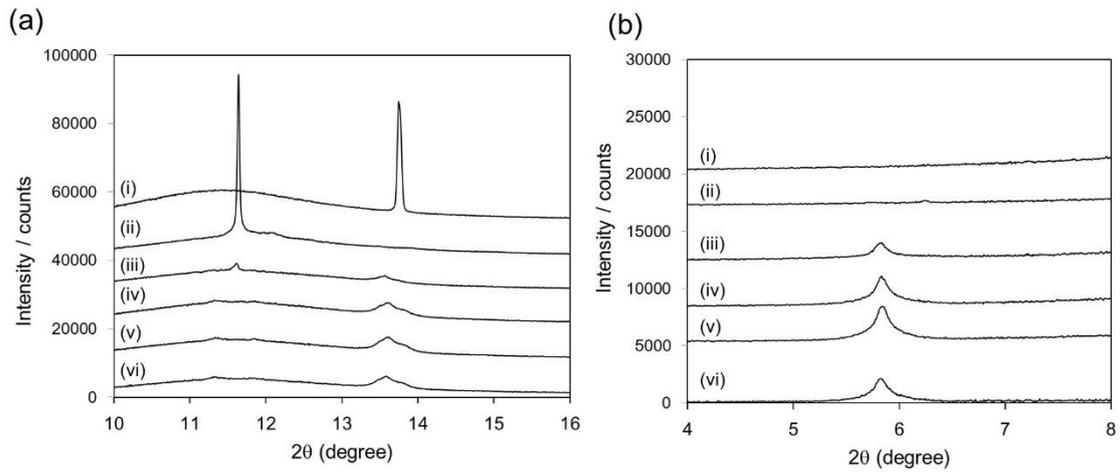


Figure 2.4 In situ XRD によるグラファイトの酸化過程における結晶構造変化 (a) 高角領域 ( $2\theta = 10-16^\circ$ ), (b) 低角領域 ( $2\theta = 4-8^\circ$ ), (i) グラファイト, グラファイトに硫酸と過マンガン酸カリウムを添加して, (ii) 1 min, (iii) 30 min, (iv) 60 min, (v) 90 min, (vi) 120 min 後の XRD スペクトル

## 第2項 マンガン種の挙動

反応系中におけるマンガン種の挙動を分析した。調査方法として、原子吸光法を採用し反応溶液中に存在するマンガンの濃度、すなわちグラファイトにまだインターカレートしていないマンガンの濃度の経時変化を求めた (Figure 2.5a)。過マンガン酸カリウムはグラファイトに対し3重量当量加えている。その結果、溶液中に溶存しているマンガン量は時間経過ごとに減少し2 h 後には添加総量の15%程度しか残存しておらず、約85%のマンガンは酸化グラファイトの層間内にとどまっていることが分かった。

次に反応溶液中に残存する7価マンガンの消費量の経時変化を分析した。過マンガン酸カリウムは硫酸中で脱水反応を起こし七酸化ニマンガンと呼ばれる酸化活性種に変化する。七酸化ニマンガンは不安定で徐々に酸素を放出しつつ分解するため、静的観察において定量性が低下する。そのため、七酸化ニマンガン溶液に水を加えて安定な過マンガン酸イオン(赤紫色)に変換してこれを7価マンガンとして定量分析した。反応の上澄み液を採取し水で1000倍希釈してUV-Visスペクトルを測定したところ、525 nmに過マンガン酸イオンに対応する吸収ピークが観測された (Figure 2.5b)。この525 nmにおける吸光度から算出した7価マンガンの残量の経時変化をFigure 2.5cに示す。時間ごとに7価のマンガンは消費され、120 min後にはほぼ全てのマンガンが消費されていることが分かった。このことから反応は120 minで完結すると考えられる。

時間変化ごとのグラファイトの酸化(酸素化)の程度を調査するために、反応時間ごとに反応を停止し、精製した酸化グラファイトをCHNS元素分析法にて分析した (Figure 2.5c)。その結果、7価マンガンの消費量に対応してグラファイトへの酸素導入量は増加し、最終的に約50 w%の酸素がGOに含まれることが分かった。

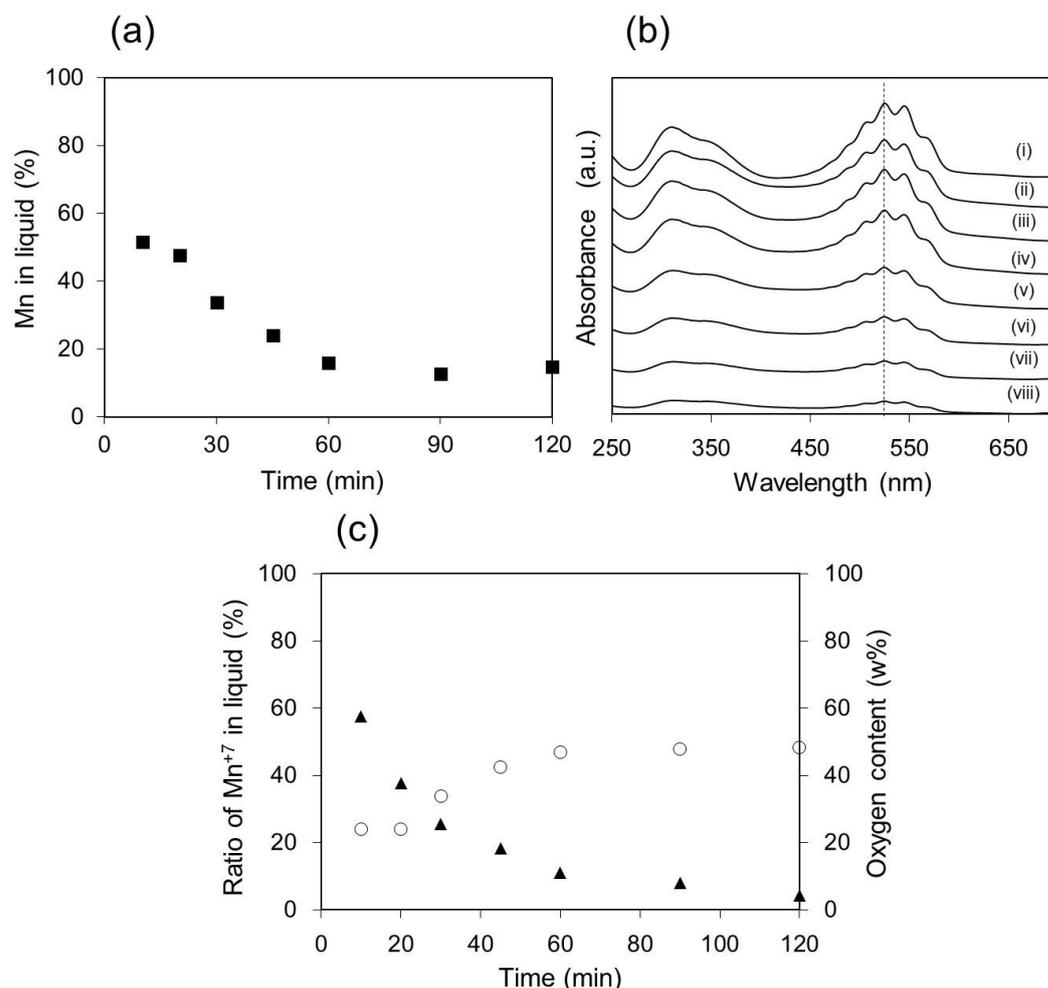


Figure 2.5 (a) グラファイトの酸化過程における液中のマンガン濃度の経時変化, (b) 反応の上澄み液を水で 1000 倍希釈した溶液の UV-Vis スペクトル (i) 0 min, (ii) 10 min, (iii) 20 min, (iv) 30 min, (v) 45 min, (vi) 60 min, (vii) 90 min, (viii) 120 min, (c) (▲) 7 価マンガンの消費率の経時変化, (○) GO の酸素含有量の経時変化

本反応系において反応の活性種である 7 価のマンガンがどのような価数変化を経て酸化反応が進行するのか分析した。通常金属種の価数の分析には XPS が用いられるが高真空状態で測定を行わなければならないこと, XPS では各原子価マンガンの出現ピーク位置が隣接しており精密な分析ができないこと, また測定に時間を要するため経時変化を追跡できないこと, などの理由から XAFS を用いた価数変化の観察を行うことにした。XAFS では XANES 領域のエネルギーの吸収端の位置や波形を分析することによって試料中の金属価数の同定を行った。

Figure 2.6a にマンガンの標準試料の XANES スペクトルを示す。7 価のマンガンは 6540 eV 付近にプリエッジと呼ばれる特徴的なピークが出現する。一方、3 価あるいは 2 価のマンガンではプリエッジは出現しない。またスペクトルの立ち上がり位置に対応する吸収端の位置は価数が高くなるにつれて高エネルギー側にシフトすることから、この吸収端の位置から試料の平均価数の変移を分析できる。以上を踏まえてグラファイトの酸化反応過程におけるマンガンの価数変化を分析した。反応開始前、マンガンは 7 価として存在する。その後 30, 60, 120 min と時間が経過するにつれてプリエッジの強度は減少していく (Figure 2.6b)。これは 7 価のマンガンが徐々に消費されているためであり、UV-Vis による 7 価マンガン残量の経時変化の結果 (Figure 2.5c) と一致している。吸収端位置からマンガンの価数変化を分析したところ、反応開始前に 7 価だったマンガンは反応終了後 3 価まで還元されていることが確認できた。

酸化反応は GIC の層間内で進行するため、溶液中に残存するマンガンと層間内のマンガンでは化学状態に差異が生じると考えられる。したがって、反応溶液を遠心分離し、液相と固相に分けてそれぞれの成分について XANES 測定を行った (Figure 2.6c,d)。その結果、液相では 7 価のマンガンに由来するプリエッジは確認されたが、固相ではプリエッジは確認されずマンガンの価数は 3 価まで還元されていることが分かった。このことから、GIC にインターカレートしたマンガンは即座に酸化反応を起こし 3 価まで還元されることが確認できた。

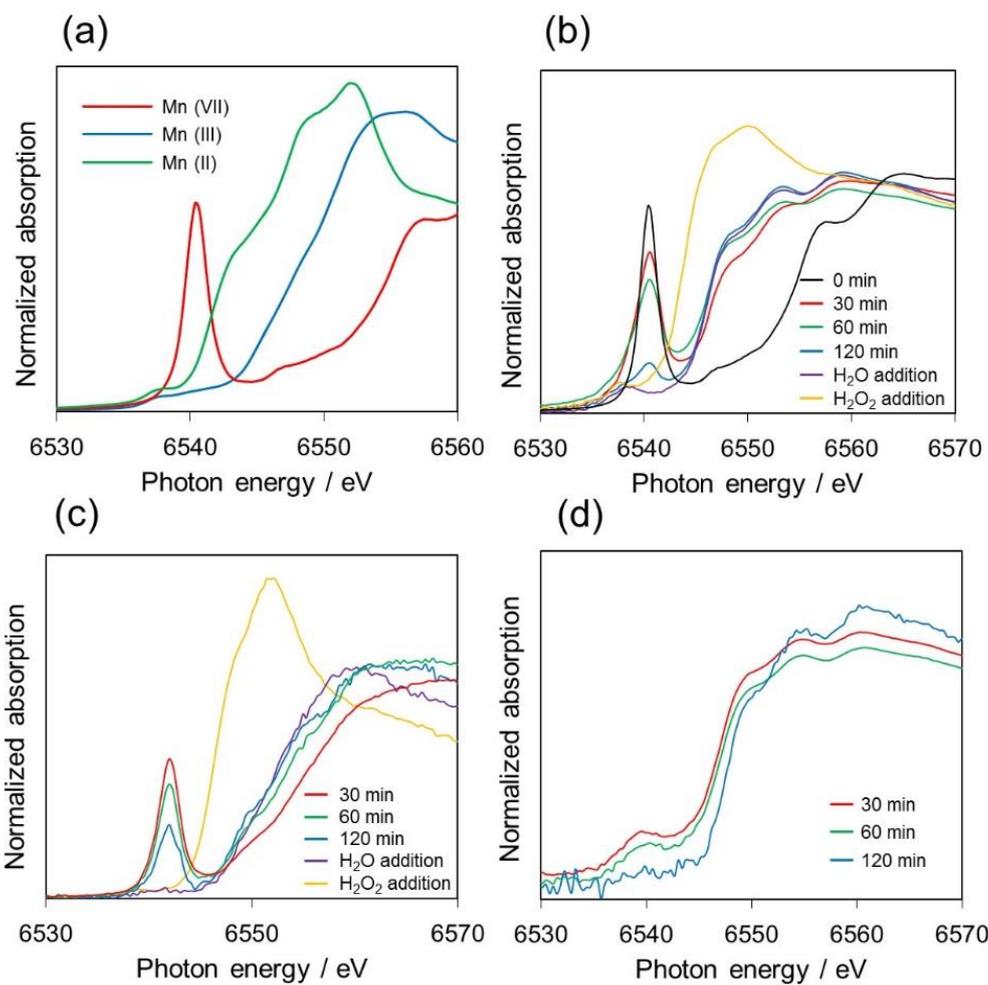


Figure 2.6 (a) 各マンガンの標準試料の XANES スペクトル (b) グラファイトの酸化過程における In situ XANES スペクトルの経時変化, (c) 反応溶液の上澄み液の XANES スペクトルの経時変化, (d) 固体側の XANES スペクトルの経時変化

### 第3項 GOの表面吸着水について

GOには吸着水が存在することが知られている。CHNS 元素分析により酸素導入量を評価しているが測定は大気暴露下で実施しているため、この測定結果は表面吸着水を含んだGOの化学組成となる。したがって、GOに酸素官能基として存在する酸素量を評価するためにTGAを用いて表面吸着水の定量を行った。

合成後、凍結乾燥させたGOを十分に大気暴露したのち、TGAを測定するとFigure 2.7a (i) に示したTGAの波形が確認された。100 °C 以降の質量損失曲線はFigure 1.4cの結果と一致することから、100-180 °Cにおける質量損失はGOの自己燃焼(水、一酸化炭素や二酸化炭素の生成)に起因すると考えられる。また、180-250 °Cにおける質量損失(二酸化硫黄、一酸化硫黄、水の生成)は硫酸あるいは硫酸エステル構造の分解に起因すると考えられる。30-100 °Cにおける質量損失の原因を帰属するために以下の実験を行った。まず、GOを窒素ガス中で乾燥処理し大気暴露させることなく、TGAを測定したところ30-100 °C付近での質量損失は確認されなかった(Figure 2.7a (ii))。乾燥処理したGOを再度大気暴露させたところ、30-100 °Cに重量減少が確認され、この試料を再度窒素ガス中で乾燥処理を行うことで30-100 °Cにおける質量損失は確認されなくなった(Figure 2.7a (iii) と (iv))。以上の結果からGOには雰囲気に応じて脱吸着を起こす表面吸着水が存在していることが示唆された。

また、TGA装置内の精密天秤にGOを配置して300 mL/minの流速で窒素と空気(湿度28%)を交互に流した際の質量変化を調査した。窒素雰囲気に暴露させることでGOの質量は初期重量の90%程度まで減少する。ここで、暴露雰囲気を窒素から大気に変えることで再度重量が増加することが確認された(Figure 2.7b)。

以上の結果からGOは雰囲気に応じて水を脱離あるいは吸着する特性があることが確認された。また、表面吸着水は窒素雰囲気に暴露することで除去可能であることが分かった。吸着水の定量方法として30-100 °Cの間に減少した質量を表面吸着水と判断し、吸着水量を算出した。その結果、GOには重量比で7.8 w%の吸着水が存在していることが確認された。

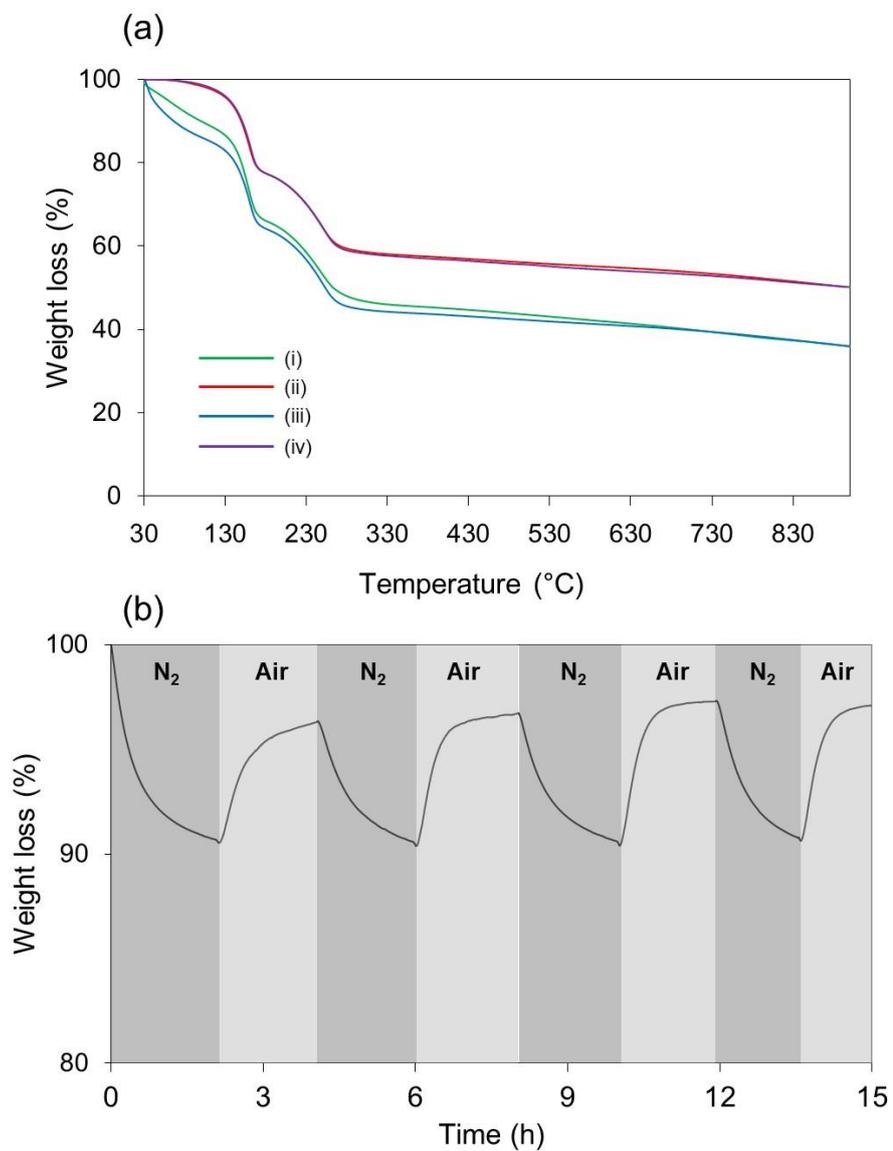


Figure 2.7 (a)GO の TGA スペクトル (i) 合成直後, (ii) N<sub>2</sub> ガス曝露後, (iii) 再度空気曝露後, (iv) N<sub>2</sub> ガス再曝露後, (b) GO 重量の湿度応答性

#### 第4項 酸化効率の算出

マンガンの価数変化を考慮すると、1分子の7価マンガンはグラファイトに対して4電子の酸化反応を行い、自身は3価に還元する。言い換えると1molの過マンガン酸カリウムは2molの酸素をグラファイトに転写する。これらを基に酸化反応の反応効率を算出した。1.0 g (炭素換算で 83.3 mmol) のグラファイトを酸化して GO を合成する系を考える。使用する過マンガン酸カリウムは 3.0 g (19.0 mmol) であるからグラファイトに導入される酸素量は 38.0 mmol ということになる。得られる GO の酸素含有量の理論値を以下の計算式にしたがって計算すると 37.8 w%となる。

$$\frac{\text{Oxygen weight}}{\text{GO weight}} \times 100 = \frac{38 \text{ mmol} \times 16 \text{ g/mol}}{1000 \text{ mg} + 38 \text{ mmol} \times 16 \text{ g/mol}} \times 100 = 37.8 \text{ w\%}$$

しかし実際に合成した GO を CHNS 元素分析にて分析すると GO の酸素含有量は 48.3 w%だった。この値は理論値よりも 10 w%以上高くなっている。これは GO の吸湿性と構造中に含まれるスルホン基に由来する。GO は酸素官能基としてヒドロキシ基、エポキシ基、カルボキシ基を保有しているが、これらの酸素官能基は硫酸と反応して硫酸エステルを形成することが知られている。したがって元素分析による酸素含有量はグラファイトに導入された酸素以外の寄与を含んでいる。そのため、吸着水と硫酸エステルの定量を行った。表面吸着水は前項で述べた通り 7.8 w% (O: 6.9 w%) の割合で存在していることが分かった。一方、Figure 2.3b に示した元素分析の結果より硫酸由来の酸素量は GO の硫黄原子の割合が 6.1 w%であること、硫酸エステルの結合様式を考慮することによって 9.2 w%と算出した。したがって元素分析によって計算された酸素原子の割合 (48.3 w%) のうち 16.1 w%は過マンガン酸カリウム由来ではないと判断した。このことから GO の真の酸素含有量は 32.2 w%と見積もることが出来る。以上の結果から過マンガン酸カリウムの酸化反応の効率は理論値の 85%であることが分かった。

## 第5項 水，過酸化水素添加の役割について

酸化反応終了後，**Hummers** 法では反応溶液に水，30%過酸化水素水を添加した後処理を行う。この過程においてどのような変化が起こっているか化学反応レベルでの解明はなされていなかった。**Park**<sup>33</sup>や**Zhang**<sup>34</sup>によると過マンガン酸カリウムによる酸化反応終了後，水や過酸化水素を添加することでさらなる酸化反応が進行することを報告しているが，本反応条件ではこのような現象は確認されなかった (**Figure 2.5c**)。これらの違いは **Park** らが添加している過マンガン酸カリウム量は本反応系に比べて多いため，水添加後も 2 次的な酸化反応が起こったと考えられる。

酸化反応終了後，水を加えた際のマンガンの挙動や化学変化を分析した。水を添加すると溶液中のマンガン濃度が初期濃度まで向上した (**Figure 2.8a**)。このことから，ほぼすべてのマンガンが溶液中に放出されたことが分かる。また，水を添加すると **UV-Vis** では 7 価のマンガンの消失しており，また **XANES** でもプリエッジが確認されなくなることから水の添加により 7 価のマンガンが消失することが確認できた (**Figure 2.8b-d**)。これらの結果を合わせて考察すると水を添加することで層間内に留まっていたマンガンは層間から放出され，溶液中に残存していた 7 価のマンガンと均一化反応を起こし，7 価のマンガンは消失したと考えられる。

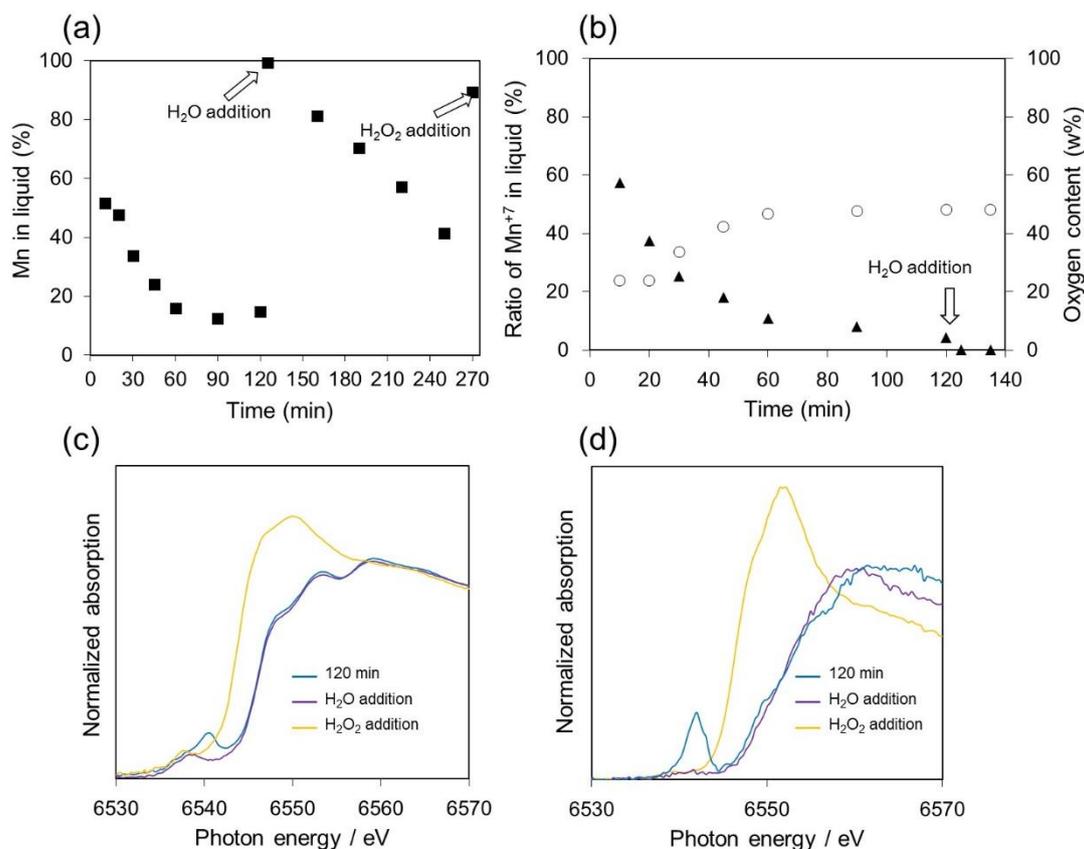


Figure 2.8 (a) GO の合成過程における液中のマンガン濃度の経時変化, (b)(▲)7 価マンガンの消費率の経時変化, (○) GO の酸素含有量の経時変化  
水, 過酸化水素水添加前後での (c) in situ XANES スペクトル, (d) 反応溶液の上澄み液の XANES スペクトル

水を添加後, 反応液を放置しておくことと反応溶液中のマンガン濃度は時間経過ごとに徐々に減少していくことが確認された (Figure 2.8a)。これは放出された 3 価のマンガン種が粒子として GO 表面上に析出し始めたためだと考えられる。ここに過酸化水素水を加えることで析出していたマンガンは溶解し, この状態で遠心分離を行うことによりマンガンを GO から除去できるようになる。過酸化水素の添加によりどのような化学変化が起こるか XANES スペクトルの吸収端位置を分析することにより調査した。その結果, 3 価だったマンガンは過酸化水素添加後 2 価まで還元されていることが確認された (Figure 2.8c,d)。このことから過酸化水素は還元剤として働いていることが分かった。

過酸化水素の役割を確認するために過酸化水素処理して合成した GO と添加せずに合成した GO を用意し, SEM-EDS を用いてそれぞれの化学組成と形態を分析した (Figure 2.9a,b)。その結果, 過酸化水素水を添加せずに合成した GO は

その表面にマンガン粒子の沈着が確認されたが、過酸化水素水を添加した GO はその表面上にマンガンは検出されなかった。検出されているケイ素は基板 (熱酸化シリコン) 由来である。

以上の結果から過酸化水素水は 3 価のマンガンの還元剤として働き、マンガンをも溶解性の 2 価に還元することで、GO からのマンガンの除去に重要な役割を果たしていることが確認された。

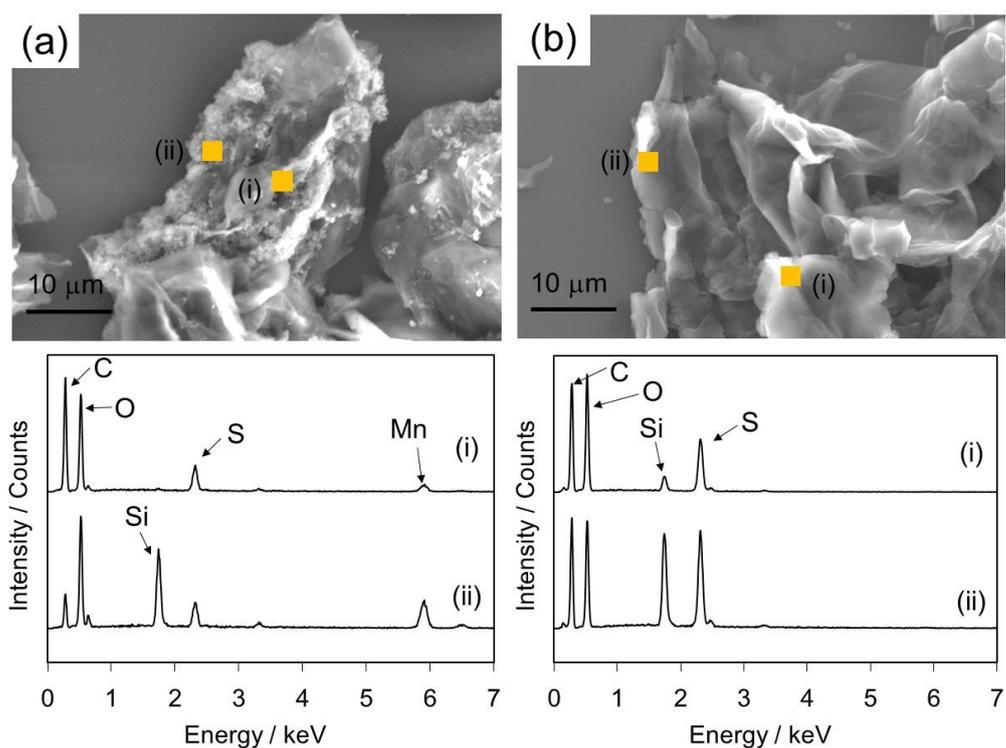


Figure 2.9 各 GO の SEM-EDS 分析，過酸化水素 (a) 無添加，(b) 添加

## 第4節 GO合成の最適化

### 第1項 過マンガン酸カリウム量と反応時間の検討

これまでに報告されている Hummers 型酸化法において添加する過マンガン酸カリウム量はグラファイトに対し 2.5<sup>35</sup>-6.0<sup>17</sup> 重量当量と一律ではなく、反応時間も 30 min<sup>13</sup> から 5 日<sup>18,36</sup> と明確な規定はなかった (Figure 2.1, step 6)。過剰量の過マンガン酸カリウムの添加は過剰な酸化を引き起こし、欠陥構造が構築される<sup>37,38</sup>。また長すぎる反応時間は生成物の分解にもつながる<sup>31</sup>。

そこで過マンガン酸カリウム量や反応時間と得られる GO の化学組成の関連性を調査した。第3章で述べるように過マンガン酸カリウムの添加量に応じて GO に導入される酸素含有量は変化する。Table 2.1 に示したように過マンガン酸カリウムを 3 重量当量以上添加しても導入される酸素含有量は変化しないことから、グラファイトの酸化は 3 重量当量の過マンガン酸カリウムの添加で十分に完了しており、これ以上の過マンガン酸カリウムの添加は二酸化炭素の形成による欠陥構造の構築につながると考えられる。

また、反応時間を延長しても酸素含有量に変化はないため、酸化反応は 2 h で終了していると考えられる。

Table 2.1 過マンガン酸カリウム添加量並びに反応時間と生成する GO の元素組成との相関

| KMnO <sub>4</sub> /graphite | Oxidation time | C w% | H w% | N w% | S w% | O w% |
|-----------------------------|----------------|------|------|------|------|------|
| 2.0                         | 2 h            | 47.4 | 2.4  | -    | 6.7  | 43.5 |
| 3.0                         | 2 h            | 41.9 | 2.6  | -    | 7.3  | 48.2 |
| 5.0                         | 2 h            | 41.7 | 2.5  | -    | 7.2  | 48.6 |
| 3.0                         | 5 days         | 43.1 | 2.8  | -    | 4.1  | 49.1 |
| 5.0                         | 5 days         | 42.0 | 2.7  | -    | 5.0  | 50.3 |

## 第2項 反応温度の検討

これまでの文献では反応温度も統一されておらず、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>39,40</sup>- $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>29</sup>と広い温度幅でGOが合成されている。しかし、高温下では過剰な酸化反応による二酸化炭素の発生がおこり酸化効率の低下を招くことが予想される。そこで副生成物である二酸化炭素の発生量を指標とし、反応条件と二酸化炭素の発生量の関係を調査した。発生する二酸化炭素は飽和水酸化バリウム水溶液を通し、不溶性の炭酸バリウムとして析出させ、その生成量から発生した二酸化炭素量を見積もった。

$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応を行った場合、 $384.6\text{ mg}$ の二酸化炭素が発生したことが確認された (Table 2.2, Entry 1)。 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応を行った場合は二酸化炭素の発生は大幅に減少した (Table 2.2, Entry 2)。酸化反応の温度を $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ にすると二酸化炭素の発生は確認できず、またグラファイトの酸化も十分に進行していなかった (Table 2.2, Entry 3, Figure 2.10)。この原因をXRDを用いて分析した。 $2\theta = 26^{\circ}$ 付近のグラファイトに対応するピークが消失し $2\theta = 24^{\circ}$ 付近にGICに対応するピークが出現していることから低温下でもグラファイトの層間への硫酸のインターカレートが起こることが確認できた (Figure 2.10a)。しかしその後、Figure 2.10bに示すようにほとんどのマンガンはグラファイト内にインターカレートできなかった。そのため30%程度の7価マンガンしか消費されず十分な酸化が進行しなかったと考えられる (Figure 2.10c)。 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応を行った場合は反応時間を24hに延長あるいは過マンガン酸カリウムの添加量をグラファイト比で5重量当量まで増加させても二酸化炭素の発生はほとんど確認できなかった (Table 2.2, Entries 4, 5)。しかし、過マンガン酸カリウムを5重量当量加え、反応時間を24hとした場合は多量の二酸化炭素の発生が確認された (Table 2.2, Entry 6)。以上の結果から過マンガン酸カリウムをグラファイト比で3重量当量用いて反応温度を $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ とし反応時間を2hとすることでGOを効率的に合成できることが分かった。

Table 2.2 反応条件と二酸化炭素の発生量の関係

| Entry | Graphite (g) | KMnO <sub>4</sub> (g) | Time (h) | Temp. (°C) | CO <sub>2</sub> (mg) |
|-------|--------------|-----------------------|----------|------------|----------------------|
| 1     | 3.0          | 9.0                   | 2        | 80         | 384.6                |
| 2     | 3.0          | 9.0                   | 2        | 35         | 6.2                  |
| 3     | 3.0          | 9.0                   | 2        | 10         | N.D.                 |
| 4     | 3.0          | 9.0                   | 24       | 35         | 22.9                 |
| 5     | 3.0          | 15.0                  | 2        | 35         | 13.6                 |
| 6     | 3.0          | 15.0                  | 24       | 35         | 101.6                |
| 7     | 0            | 9.0                   | 2        | 35         | N.D.                 |

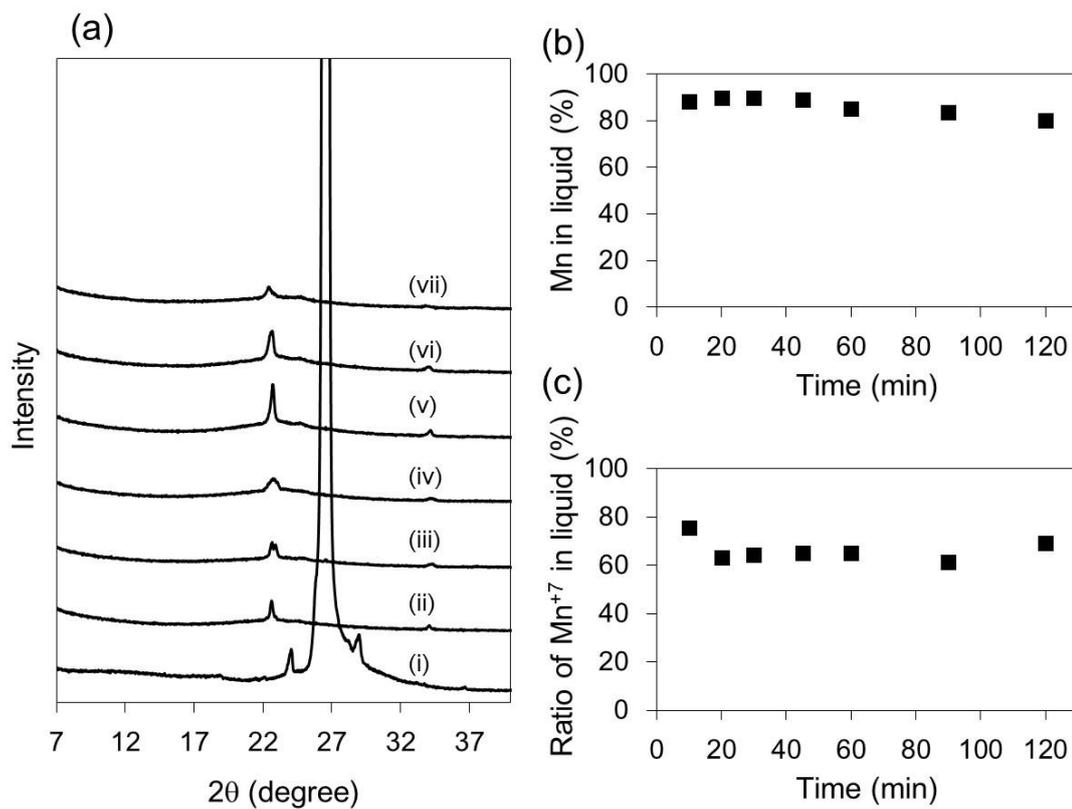


Figure 2.10 低温 (10 °C) での GO 合成における (a) XRD スペクトルの経時変化 (i) グラファイト, グラファイトに硫酸と過マンガン酸カリウムを添加して, (ii) 1 min, (iii) 30 min, (iv) 45 min, (v) 60 min, (vi) 90 min, (vii) 120 min 後の XRD スペクトル, (b) 溶液中のマンガン濃度の経時変化, (c) 7 価のマンガン消費率の経時変化

### 第3項 過酸化水素に代わるマンガン除去剤の探索

過酸化水素は3価のマンガンを還元し、水溶性の2価のマンガンに変換する役割があることは述べた。しかし、過酸化水素は爆発性を有するため、過酸化水素に代わるマンガンの除去剤の使用が望まれる。水素化ホウ素ナトリウムやヒドラジン、アスコルビン酸といった還元剤は還元力が強く、3価のマンガンだけでなくGOも同時に還元してしまう。そのため、還元力が弱くマンガンを選択的に除去できる除去剤を探索したところクエン酸が有効であることを見出した (Figure 2.11)<sup>41,42</sup>。クエン酸の量はグラファイト比0.4重量当量で十分であり、得られるGOの元素組成は過酸化水素を用いた場合と差異を生じなかった (Figure 2.11a,b, Figure 2.2d)。

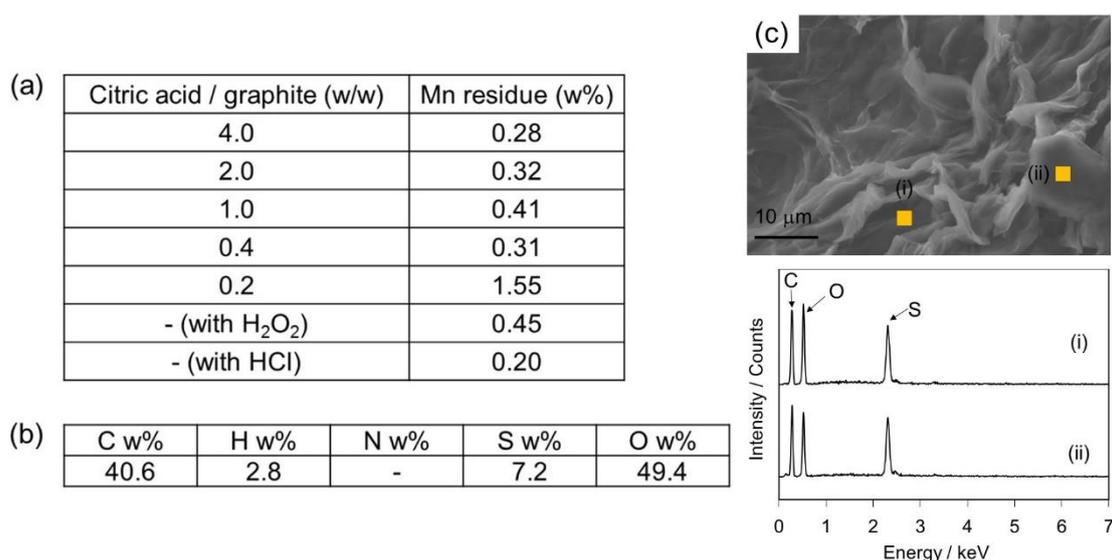


Figure 2.11 (a) GOに残存するマンガン量, (b) 0.4 w/w のクエン酸を用いて合成したGOのCHNS元素組成, (c) SEM-EDS分析

## 第5節 GOのフロー合成

Hummers型酸化法では反応液の温度を10℃以下に保ったまま過マンガン酸カリウムを添加し、その後35℃まで加熱する。過マンガン酸カリウムは硫酸中で構造変化を起こし、七酸化二マンガンに変換される。この七酸化二マンガンは55℃以上になると爆発を起こす恐れがあるため<sup>43</sup>、安全性の観点から反応の温度制御は重要である。

反応系中で反応液の温度がどのような変化を起こすか分析した結果をFigure 2.12に示す。ここでは500 mgのグラファイトを出発原料として最適化した酸化手法で反応を行っているが、反応温度は反応開始30 min後に50℃近くまで上昇しており、七酸化二マンガンの爆発温度に接近している。このままキロ、トンスケールに上げてGOを合成すると温度制御はさらに困難となり爆発の危険性が高まる。現在、GOの大量合成技術の確立が望まれているが、克服すべき最大の課題が反応温度の制御である。この問題を解決するためにGOのフロー合成技術の確立に取り組んだ。フロー系で合成することで発生する熱は同じ場所に留まることがないため、反応温度の制御が容易になる。Figure 2.13aに示したようなフローシステムを組み、グラファイト/硫酸液と過マンガン酸カリウム/硫酸液をそれぞれ1 mL/minの流速で流し、チューブ内で混合させた。混合後、チューブを35℃まで加熱し、2 hの間35℃で処理されるように送液チューブを調節した。反応後、送液チューブから放出される反応液はクエン酸水溶液に投入される。反応終了後反応液は遠心分離にて精製処理を行った。合成したGOの化学組成は、バッチスケールで合成したGOと差異はなく、SEMを用いて形態を観察してもGOの薄層構造が形成されていることが確認された(Figure 2.13b,c, Figure 2.2d)。現在のところGOのフロー合成はグラムスケールでの合成に留まっているが、反応温度の制御が実現できており大スケール合成への応用が期待できる。今後、出力の大きい送液ポンプや径の大きなチューブを使用することでキロスケールでの合成が見込める。

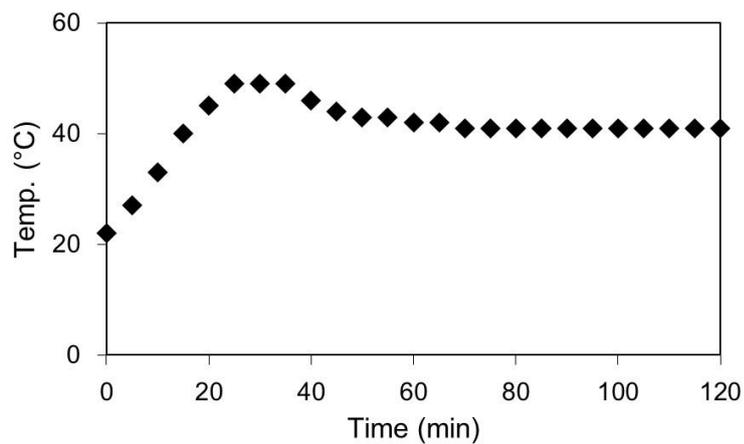


Figure 2.12 Hummers 型酸化法における反応液温度の推移

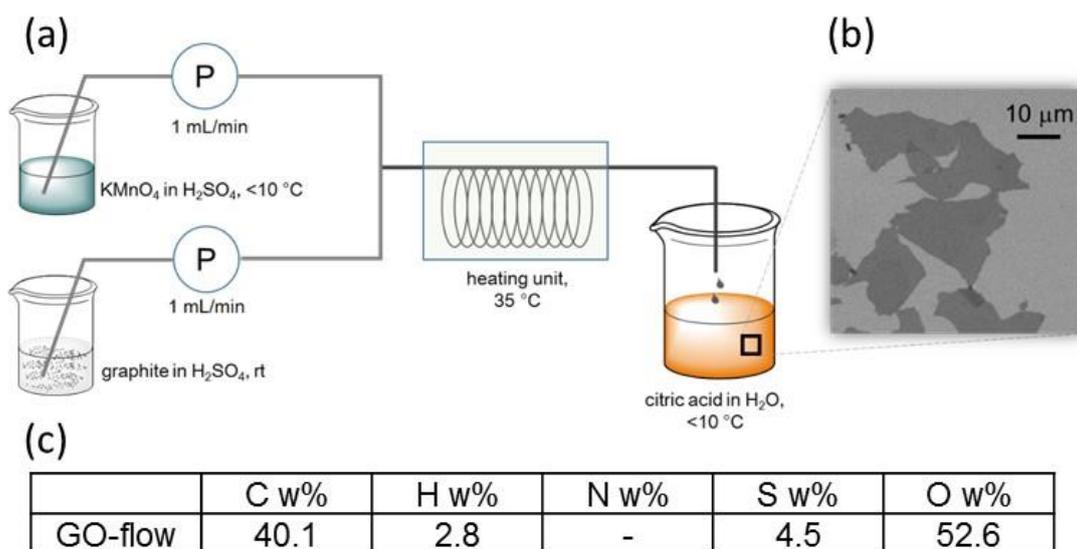


Figure 2.12 (a) GO のフロー合成, 合成した GO の (b) SEM 写真, (c) 元素組成

## 第6節 小括

反応系中でのグラファイトの構造変化，マンガンの挙動や化学変化に着目し，リアルタイムでの観察と反応系外分析を組み合わせることで，定性定量的に反応過程を追跡しメカニズムを提唱した (Figure 2.13)。グラファイトの酸化反応は酸化剤存在下，硫酸が層間内にインターカレートした GIC 構造を経由して進行する。この GIC に対し7価のマンガンがさらにインターカレートし，酸化反応を進行させる。反応後の水の添加は層間にインターカレートした3価のマンガンを出させ，溶液中に存在する7価のマンガン消失させるため，反応の停止剤として働く。過酸化水素は析出したマンガンの還元剤として機能し，溶解性の2価マンガンとするため，マンガン除去の機能を担っている。また，過酸化水素の役割は安全な試薬であるクエン酸で代用できる。

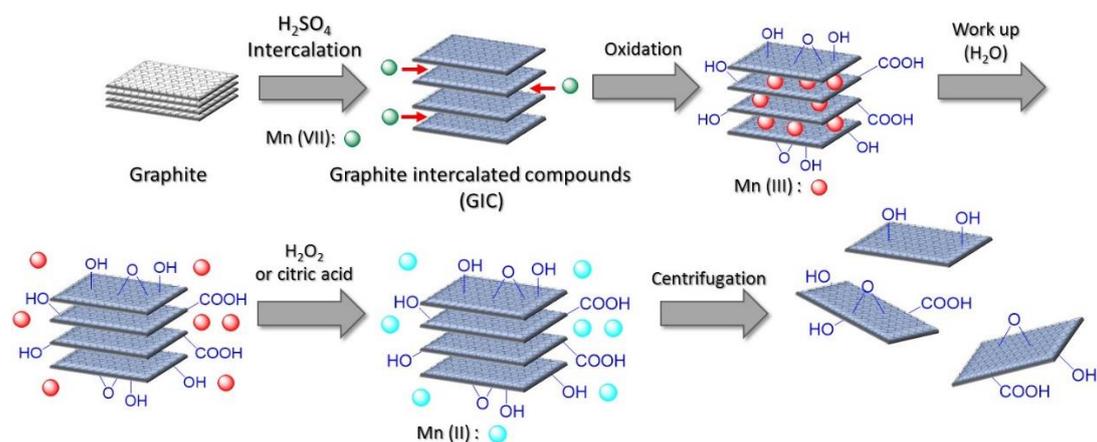


Figure 2.13 解明した GO の生成機構

高い酸化反応温度は過剰な酸化，すなわち脱炭酸を伴う欠陥形成に繋がるため酸化効率を低下させる一因となる。一方で低い反応温度 (10 °C) は酸化反応の進行が阻害されるため，35 °C 程度の反応温度が酸化反応の進行には必須である。35 °C で反応を行った場合は 2 h で反応が完結する。

以上の結果より，GO の合成に必要な試薬類やその量，反応温度や反応時間を最適化し，また GO のフロー合成に応用した。

## 第 7 節 引用文献

1. D. R. Dreyer, A. D. Todd and C. W. Bielawski, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5288–5301.
2. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Pott and R. S. Ruoff, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3906–3924.
3. X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey and H. Zhang, *Small*, **2011**, *7*, 1876–1902.
4. C. Chung, Y. K. Kim, D. Shin, S. R. Ryoo, B. H. Hong and D. H. Min, *Accounts Chem. Res.*, **2013**, *46*, 2211–2224.
5. Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li and Y. Lin, *Trands Biotechnol.*, **2011**, *20*, 249–256.
6. B. F. Machado and P. Serp, *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, *2*, 54–75.
7. V. Georgakilas, J. N. Tiwari, K. C. Kemp, J. A. Perman, A. B. Bourlinos, K. S. Kim and R. Zboril, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 5464–5519.
8. D. An, L. Yang, T. J. Wang, B. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, *55*, 4803–4810.
9. L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1898**, *31*, 1481–1487.
10. B. C. Brodie, *Trans. R. Soc. London*, **1859**, *149*, 249–259.
11. L. Peng, Z. Xu, Z. Liu, Y. Wei, H. Sun, Z. Li, X. Zhao and C. Gao, *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 5716.
12. Z. Sofer, J. Luxa, O. Jankovský, D. Sedmidubský, T Bystron, M. Pumera, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 11965–11969.
13. W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339.
14. N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva and A. D. Gorchinskiy, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 771–778.
15. J. Sun, N. Yang, Z. Sun, M. Zeng, L. Fu, C. Hu and S. Hu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2015**, *7*, 21356–21363.
16. Z. Luo, Y. Lu, A. L. Somers and A. T. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 898–899.
17. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 4806–4814.
18. A. M. Dimiev, J. M. Tour and *ACS Nano*, **2014**, *8*, 3060–3068.
19. G. Shao, Y. Lu, F. Wu, C. Yang and F. Zeng, Q. Wu, *J. Mater. Sci.*, **2012**, *47*, 4400–4409.
20. R. Rasuli and A. Irajizad, *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, *256*, 7596–7599.
21. D. W. Boukhvalov, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 7150–7159.
22. J. Yang, G. Shi, Y. Tu and H. Fang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10190–10194.

23. T. Sun and S. Fabris *Nano Lett.*, **2012**, *12*, 17–21.
24. J. L. Li, K. N. Kudin, M. J. MacAllister, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay and R. Car, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *96*, 176101.
25. D. R. Chowdhury, C. Singh and A. Paul, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 15138–15145.
26. I. R. Pastor, G. R. Fernandez, H. V. Rizo, T. Mauricio and I. M. Gullon, *Carbon*, **2015**, *84*, 229–309.
27. H. Daioh and Y. Mizutani, *Tanso*, **1985**, *123*, 177–179.
28. N. E. Sorokina, O. N. Shornikova and V. V. Avdeev, *Inorg. Mater.*, **2007**, *43*, 822–826.
29. J. Chen, Y. Zhang, M. Zhang, B. Yao, Y. Li, L. Huang, C. Li and G. Shi, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 1874–1881.
30. T. Sugiyama, T. Iijima, M. Sato and K. Fujimoto, *Synth. Metals*, **1988**, *23*, 449–454.
31. S. Pan and I. A. Aksay, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 4073–4083.
32. M. M. Storm, R. E. Johnsen and P. Norby, *J. Solid. State. Chem.*, **2016**, *240*, 49–54.
33. J. H. Kang, T. Kim, J. Choi, J. Park, Y. S. Kim, M. S. Chang, H. Jung, K. T. Park, S. J. Yang and C. R. Park, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 756–764.
34. L. Yang, R. Zhang, B. Liu, J. Wang, S. Wang, M. Y. Han and Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 10109–10113.
35. N. Morimoto, T. Kubo and Y. Nishina, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 21715.
36. A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2815–2822.
37. S. Eigler, S. Grimm, F. Hof and A. Hirsch, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 11559–11562.
38. U. Hofmann, A. Frenzel and E. Csalan, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1934**, *510*, 1–41.
39. F. Pendolino, N. Armata, T. Masullo and A. Cuttitta, *Mater. Chem. Phys.*, **2015**, *164*, 71–77.
40. S. Eigler, M. E. Heim, S. Grimm, P. Hofmann, W. Kroener, A. Geworski, C. Dotzer, M. Röckert, J. Xiao, C. Papp, O. Lytken, H. P. Steinrück, P. Müller and A. Hirsch, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 3583–3587.
41. X. C. Jiang, C. Y. Chen, W. M. Chen and A. B. Yu, *Langmuir*, **2010**, *26*, 4400–4408.
42. F. Peng, G. Li, X. Liu, S. Wu and Z. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16166–16167.
43. G. P. Haight Jr. and D. Phillipson, *J. Chem. Educ.*, **1980**, *57*, 325.

## 第3章 GOの酸素含有量制御方法の確立と基礎物性測定

### 第1節 背景と目的

グラファイトやグラフェン類縁体は電気化学、触媒、センサーなどへの応用をはじめ様々なアプリケーションが提唱されている<sup>1-4</sup>。GOは構造中にヒドロキシ基、エポキシ基、カルボキシ基などの酸素官能基を含む炭素シート材料である。GO上の酸素官能基は金属<sup>5-7</sup>や有機分子<sup>8-12</sup>と複合化する際の足掛かりとなり、窒素やホウ素といった異種元素をドーピング<sup>13,14</sup>する際の起点となる。したがって、高い酸素含有量を有するGOほど効率的な複合化やドーピングが可能になる。一方で導電性材料として使用する場合、酸素官能基はsp<sup>3</sup>炭素上に導入されているため、素材の電気導電性を低下させる。したがって、酸素官能基を還元的に除去し導電性を向上させて使用する。しかし、GOの酸素含有量と化学反応性の相関は明らかになっておらず、これらの相関を解明することはアプリケーションを開発するうえで重要である。また、グラファイトを部分的に酸化した場合、十分な剥離が起こらず、グラファイト構造が残存したGOが得られる<sup>15,16</sup>。完全に剥離した単層のGOが大きな着目を集めているが、適応するアプリケーションによってはこれらのグラファイト由来の構造が性能向上に有効に働く場合もある<sup>17-19</sup>。

GOの構造はその酸化方法や反応条件によって大きく異なる。層間距離は0.6-1.0 nm<sup>20,21</sup>の幅で変動し、また官能基の種類なども異なることが報告されている<sup>22</sup>。またGOのサイズも数nmから200 μmまで多様なサイズが報告されている<sup>23</sup>。GOの酸素含有量の制御はグラファイトの酸化における酸化反応条件のチューニング<sup>24-34</sup>あるいはGOの還元条件のチューニング<sup>35-38</sup>によって達成されている。しかしながら、合成したGOの酸素含有量と物性の相関は明らかにされていなかった。

そこで、著者はグラファイトの酸化段階、および高度に酸化されたGOの還元段階に着目しGOの酸素含有量の制御方法の開発に取り組んだ。そして合成した各GOの基礎物性を測定し、酸素含有量との関連性を評価した。

## 第2節 GOの酸素含有量制御

### 第1項 グラファイトの酸化段階におけるGOの酸素含有量制御

第2章で述べた最適化した反応条件を用い、グラファイトの酸化時に添加する過マンガン酸カリウム量をグラファイト比で0.25重量当量から3.0重量当量まで変化させてグラファイトを酸化し、得られるGOの酸素含有量をCHN元素分析にて評価した。この酸化段階で酸素含有量を制御したGOはここではoGOと記載する。その結果、oGO中の酸素含有量を18~55w%まで約5w%刻みで制御できることを確認した (Figure 3.1a)。

合成した各oGOはXPSとXRDを用いる構造解析に付した。XPSでは酸素含有量が増加するにつれてヒドロキシ基、エポキシ基に対応する286.4 eV付近のC-O結合領域が増加することが確認できた。一方で288.8 eV付近に出現するC=O結合領域に変化はなかった (Figure 3.1b)。

またXRDでは低酸素含有量領域では原料であるグラファイトに起因するピーク ( $2\theta = 26^\circ$ ) が出現しており、剥離が十分に起こっていないことが確認できた (Figure 3.1c, Figure 3.2)。中程度の酸素含有量のoGO (29.1 w%-49.3 w%) においては  $2\theta = 26^\circ$  付近に出現するグラファイトに対応するピークと  $2\theta = 10-11^\circ$  付近のGOに由来するピークの両方が出現しており、GO由来の剥離しかけた構造とグラファイトの積層構造が混在した状態になっていると考えられる (Figure 3.2)。酸素含有量が増加するにつれて  $2\theta = 26^\circ$  付近のグラファイトに由来するピークはブロードになり、酸素含有量が50 w%を超えたときに消失した。このことから50 w%以上の酸素含有量とすることでグラファイト由来の積層構造が剥離し、1-複数層のGOとなることが分かった (Figure 3.2)。

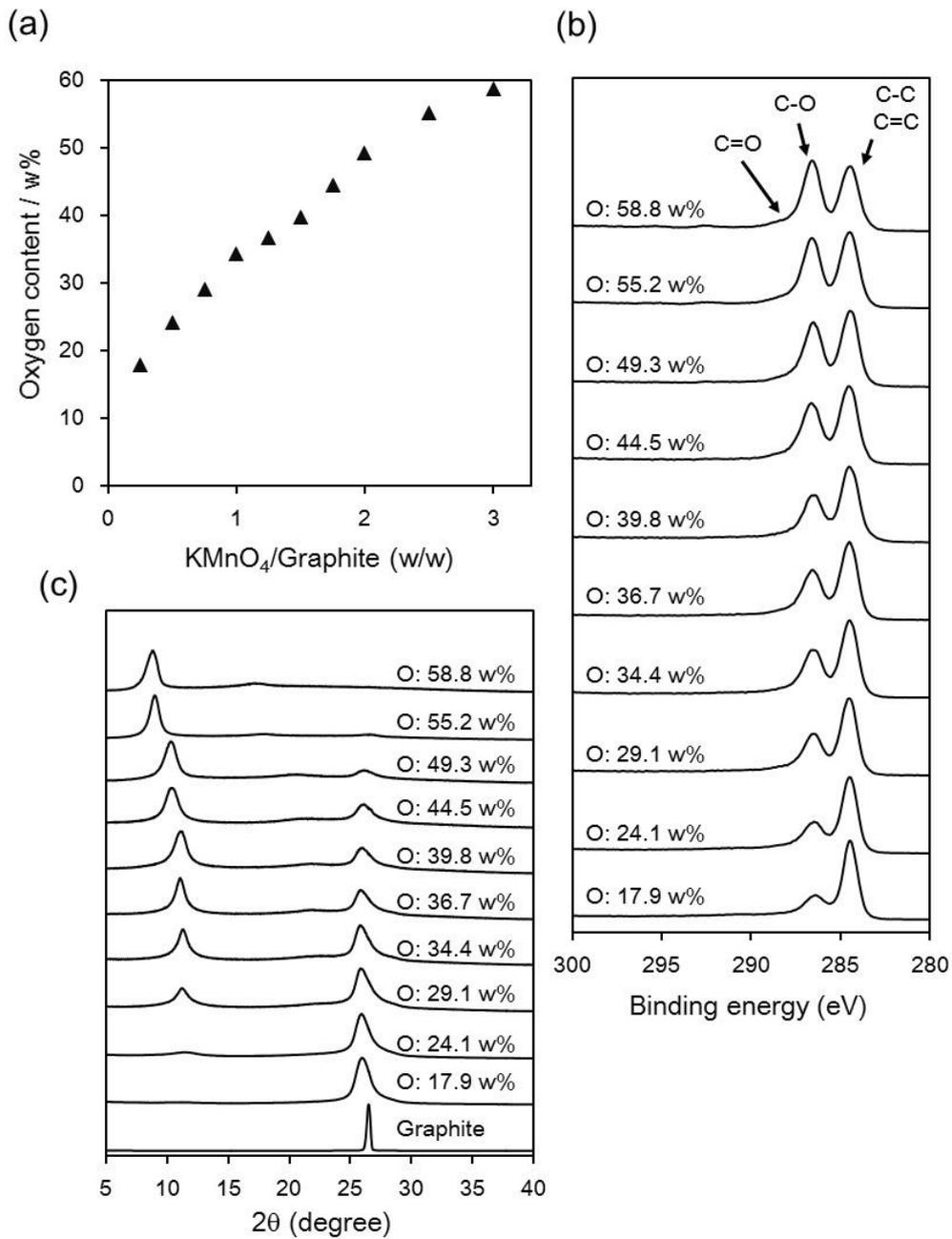


Figure 3.1 oGO の構造解析 (a) 過マンガン酸カリウム添加量と oGO の酸素含有量の関係, 各酸素含有量の oGO の (b) XPS, (c) XRD スペクトル

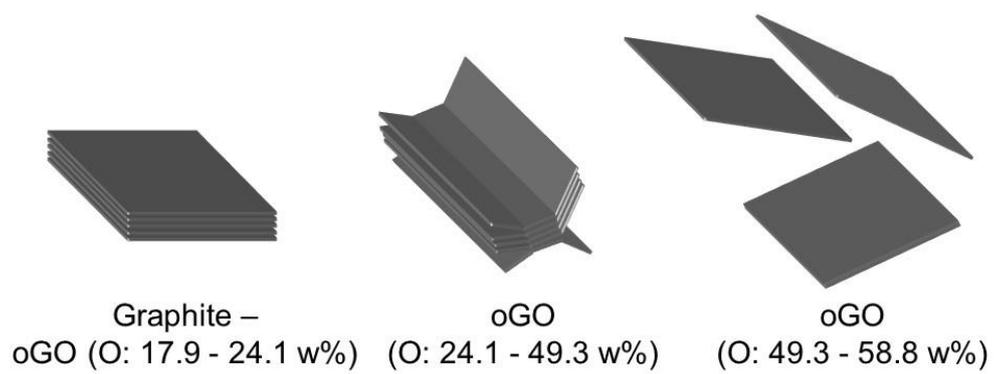


Figure 3.2 各酸素含有量 GO の形態モデル (酸素官能基は省略している)

## 第2項 oGO の還元処理における酸素含有量制御

GO は化学還元剤や熱、光で処理することによって導入された酸素官能基が除去され還元できることが知られている<sup>39</sup>。そこで高酸素含有量の酸化グラフェン (O: 58.8 w%) を還元剤であるヒドラジンの量を変化させて処理することで還元を制御できると考えた<sup>40</sup>。GO 水溶液に対して規定量のヒドラジンを添加し、90 °C で 2 h 加熱処理を行った。得られる還元型酸化グラフェン (rGO) の酸素含有量を CHN 元素分析で評価した。その結果、rGO に含まれる酸素含有量はヒドラジン添加量を増加させるにつれて徐々に減少し最終的に酸素含有量は 10 w% まで減少することが分かった (Figure 3.3a)。

各酸素含有量の rGO を XPS と XRD を用いて分析しその構造解析を行った。XPS では 286.4 eV 付近のヒドロキシ基とエポキシ基に対応するピークがヒドラジンの添加量の増加につれて減少することが確認された (Figure 3.3b)。XRD では GO の積層構造に由来するピークは酸素含有量が減少するにつれて高角側にシフトした (Figure 3.3c)。これは酸素官能基が除去されることで rGO の層間距離が GO に比べて縮小したためである。また XRD ピークは酸素含有量が減少していくにつれて減少し非晶質化が確認された。これは還元が進行するにしたがって $\pi$ 共役系が構築され $\pi$ - $\pi$ スタッキング効果により rGO が凝集し、積層構造を有さない乱雑な凝集体が形成されたためだと考えられる (Figure 3.4)。

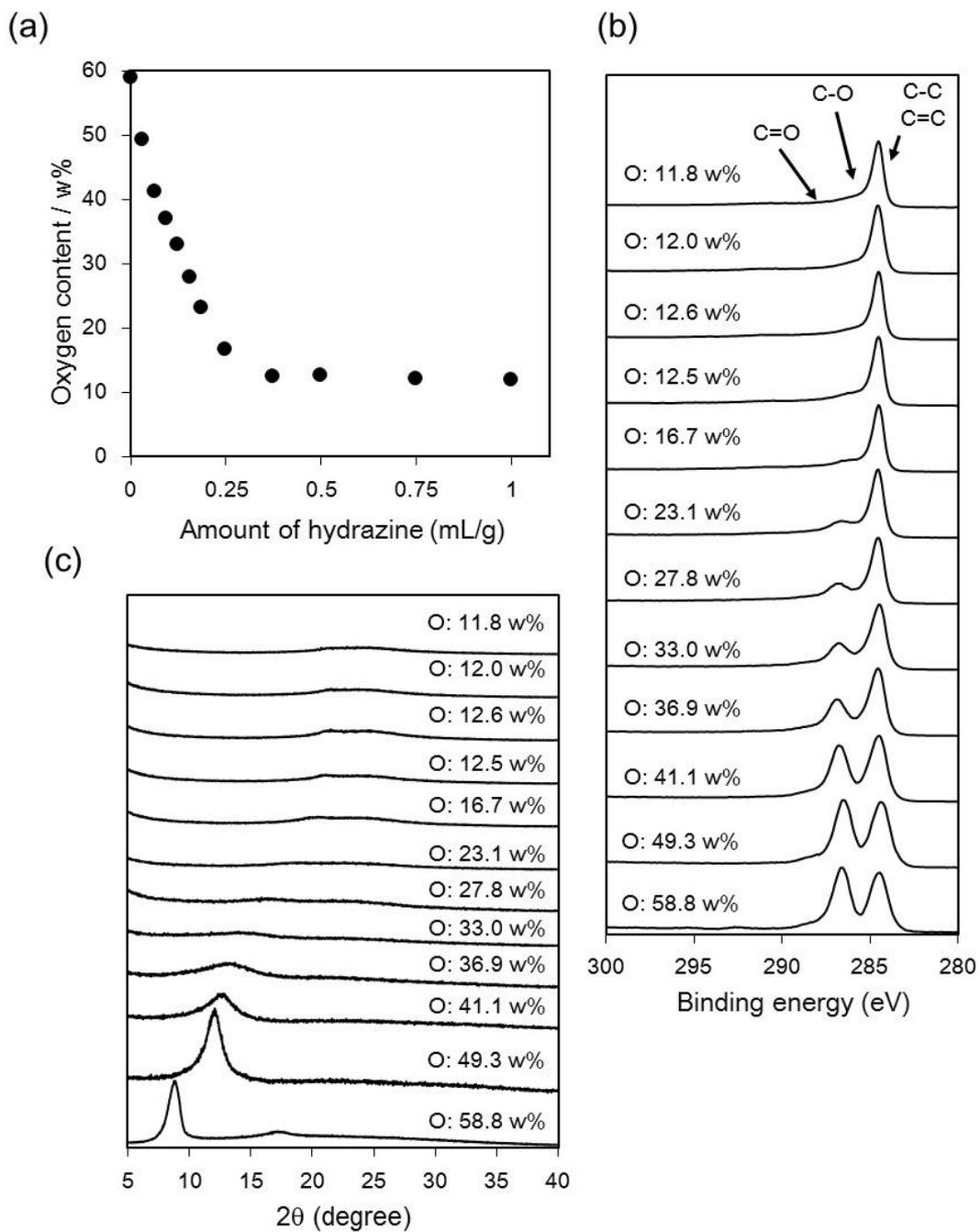


Figure 3.3 rGO の構造解析 (a) 過マンガン酸カリウム添加量と rGO の酸素含有量の関係, 各酸素含有量の rGO の (b) XPS, (c) XRD スペクトル

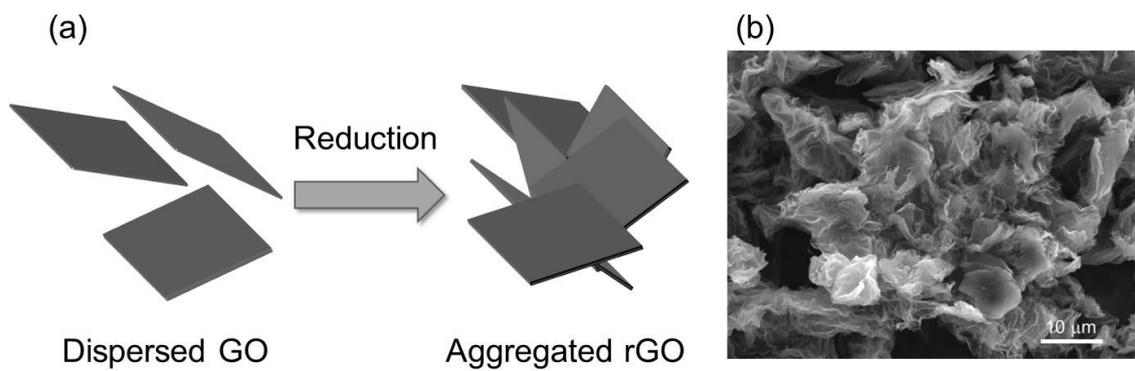


Figure 3.4 (a) GO の還元過程における凝集のイメージ, (b) rGO (O: 11.8 w%) の SEM 写真

### 第3節 各 GO の基礎物性評価

本節では酸化グラフェンを基にした触媒の創出のために重要な基礎物性（比表面積，金属イオン吸着能，電気伝導性，酸化特性など）の評価を各 GO に対し行い，高活性な触媒創出のための基盤を構築することに重点を置いた。

#### 第1項 メチレンブルーの吸着量の測定

高い触媒活性を有する触媒を創出するためには，基質の活性点への接触頻度の向上が重要な要因となる。高い比表面積を有する触媒は低い比表面積の触媒に比べて基質の活性点への接触頻度が向上すると考えられる。したがって，比表面積は高活性な触媒を構築するうえで重要な基礎物性情報となる。比表面積の評価はメチレンブルー (MB) の吸着量の分析することにより行った。GO に吸着する MB は 1.0 mg あたり 2.54 m<sup>2</sup> の面積を有することが知られており，これにより比表面積を算出することが出来る<sup>41</sup>。

各 GO の MB の吸着量を測定し，比表面積を算出した結果を Figure 3.5b に示す。▲が酸化段階において酸素含有量を制御した oGO，●が還元段階において酸素含有量を制御した rGO の比表面積に対応している。oGO の比表面積は酸素含有量の増加とともに徐々に増加することが確認された。また酸素含有量が 30 w% 以上になると比表面積が飛躍的に向上し始めた。これは Figure 3.1c に示した XRD 分析における GO 由来のピークの出現と一致しており，グラファイト由来の積層構造の剥離により，比表面積が増加したためと考えられる。次に高酸素含有量の oGO を還元して調製した rGO の比表面積は酸素含有量が低下するにつれて減少し始め，最終的には 80 m<sup>2</sup>/g 程度の比表面積となった。rGO のうち，酸素含有量が 50-35 w% の領域では MB 吸着量の減少はほとんど起こらなかった。これは GO を部分的に還元したとしても酸素含有量 35 w% 程度までは分散性を保っており凝集が抑えられていることを意味している。XRD においても 2θ = 8-13° にかけて出現している GO に起因するピークの強度は低下しているもののピーク自体は消失していないことから，顕著な凝集が起こっておらず分散性を維持していることを指示している。また同じ酸素含有量であっても還元段階で酸素含有量を制御した rGO は酸化段階で酸素含有量を制御した oGO に比べ高い比表面積を示した。これは XRD から確認されるように，oGO はグラファイト由来の積層構造が残存しており比表面積が十分に稼げているのに対し，rGO は一度完全に剥離した GO を原料として合成しているため，その分比表面積が大きくなることに起因すると考えられる。

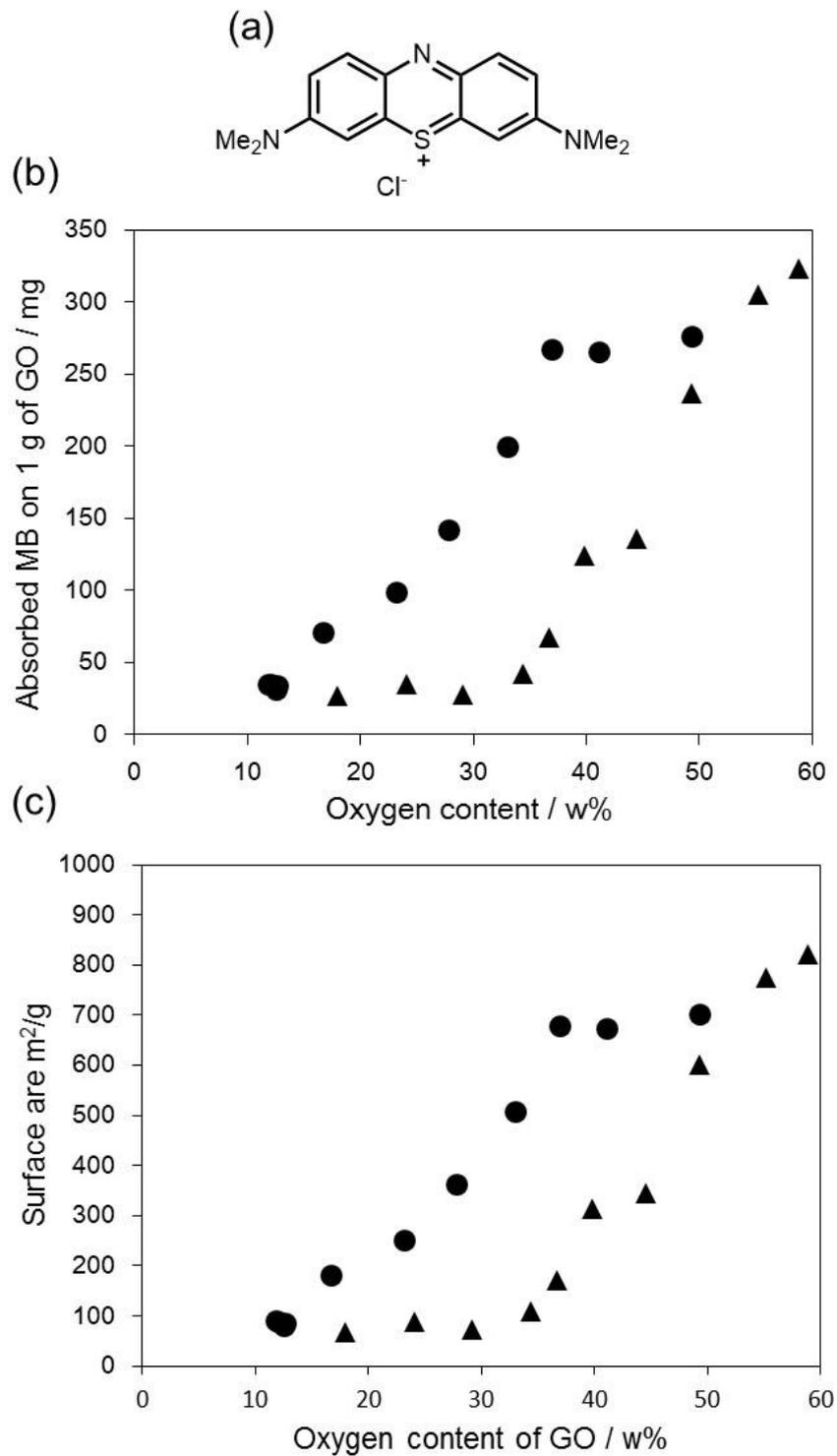


Figure 3.5 (a) MB の構造, (b) MB 吸着量と酸素含有量の相関, (c) MB 吸着量から見積もった各 GO の比表面積と酸素含有量の相関 ; oGO (▲), rGO (●)

## 第2項 セシウムイオンの吸着量

GOは酸素官能基を有しており、これらが金属イオンの吸着サイトとして働くためGOは金属触媒の担体として用いられる。金属イオンの吸着能はGOの酸素官能基量の影響を受けることが予想されるため、酸素含有量と金属イオン吸着能の関連性を評価し把握することは触媒を設計するうえで重要である。セシウムイオンを金属イオンのモデルとして吸着量を評価した。金属塩のpKaによってGOへの吸着特性は変化すると考えられるため、弱酸の塩である炭酸セシウムと強酸の塩である塩化セシウムをセシウムイオン源として用い吸着能を評価した。セシウムの吸着量は比表面積と同様に酸素含有量が増加するにしたがって増加していく傾向が確認された (Figure 3.6a)。またrGOでは酸素含有量が減少するにつれてセシウムの吸着量が減少する傾向が確認された。また同程度の酸素含有量では総じて比表面積の大きいrGOの方がoGOに比べて高い吸着量を示した。セシウムの吸着量と比表面積の相関関係性を評価したところ、線形関係が確認された (Figure 3.6b)。このことから、比表面積が金属イオンの吸着能に大きな影響を与えていることが示唆された。

また、強酸の塩である塩化セシウムは弱酸性の塩である炭酸セシウムに比べて吸着量が少なかった。これはGOのpKaが約3.9程度であるため、強酸性の塩である塩化セシウムはイオンのGO表面に吸着し難かったことが原因と考えられる。

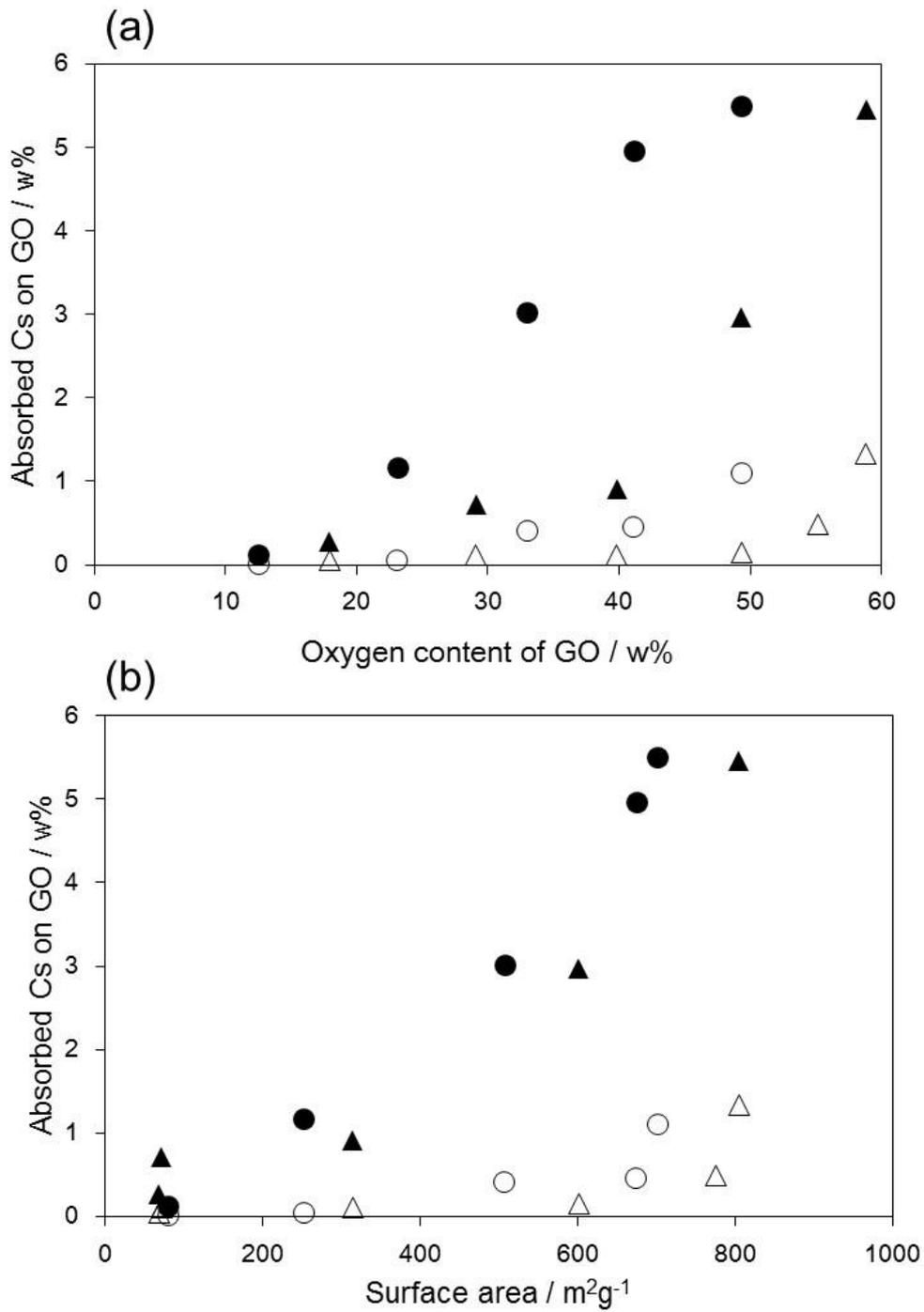


Figure 3.6 oGO, rGO のセシウムイオンの吸着量と  
 (a) 酸素含有量の相関, (b) 比表面積の相関 ;  
 炭酸セシウム : oGO (▲), rGO (●)  
 塩化セシウム : oGO (△), rGO (○)

### 第3項 電気伝導性の評価

電気伝導性は材料の特性を左右する重要な要因であり、電子の移動性も電気伝導性によって左右されるため、炭素触媒の設計においても重要な基礎物性情報の1つである。グラファイトはその炭素シート中に欠陥の少ない $\pi$ 共役構造を有するため  $981 \text{ Scm}^{-1}$  と高い電気伝導性を示す。グラファイトは酸化が進行し酸素官能基が炭素シート上に導入されると炭素原子の $\pi$ 共役系が破壊され電気伝導性を示さない  $\text{sp}^3$  炭素が構築されるため電気伝導性が低下する (化学構造的要因)。また炭素欠陥などの物理的欠陥構造の形成以外にグラファイト由来の積層構造が剥離することによっても、各炭素シート間での電気伝導経路が切断されてしまうため電気伝導性の低下が予想される (物理構造的要因)。以上のように酸化が進行するにつれてグラファイトの電気伝導性は2種類の要因で低下することが考えられる。電気伝導性を低下させる化学的要因や物理的要因との相関関係を明らかにするために合成した各 oGO, rGO の電気伝導度を測定し、GO の結晶構造や酸素含有量と比較した (Figure 3.7)。oGO では予想した通り、酸化が進行するにつれて電気伝導度は指数対数的に減少した。特に XRD において GO 由来のピークが出現し始める酸素含有量 30 w% 付近から電気伝導度の急激な低下が確認された。グラファイト由来の積層構造が剥離することにより、積層シート間での電気伝導経路が使用できなくなるためと考えられる。

一方 rGO では還元が進行し酸素含有量が低下するにつれて電気伝導度は増加した。これは GO を還元することによりヒドロキシ基やエポキシ基といった酸素官能基が除去されるに伴い、 $\text{sp}^2$  炭素が再構築され $\pi$ 共役系が形成されるためである。また最も還元した酸素含有量が 10 w% 付近の rGO は同程度の酸素含有量の oGO に比べ低い電気伝導性を示した。この要因の1つとして rGO の前駆体である高酸素含有量の GO にはその合成過程で還元処理により修復できない炭素欠陥構造が多く構築されており電気伝導性を低下させているということが考えられる。欠陥構造の程度を評価するために各酸素含有量 oGO を過剰量のヒドラジンで十分に還元処理し、還元型 oGO (roGO) とした後、各 roGO の電気伝導性を測定した (Figure 3.8a)。その結果、原料である oGO の酸素含有量が高いほど電気伝導性は低下する傾向が確認され、欠陥構造が多く形成されていることが示唆された (Figure 3.8b)。これにより rGO の方が oGO に比べて欠陥構造が多く電気伝導性が妨げられているとする仮説を指示することができた。その他の低酸素含有量の oGO はグラファイト由来の積層構造が維持されておりシート内のみだけでなく積層シート間の電気伝導の経路が維持されているが rGO では炭素シート構造が乱雑に凝集しているため、炭素シート間で導電経路が阻害されていることも rGO で電気伝導性が低下する要因として想定される。

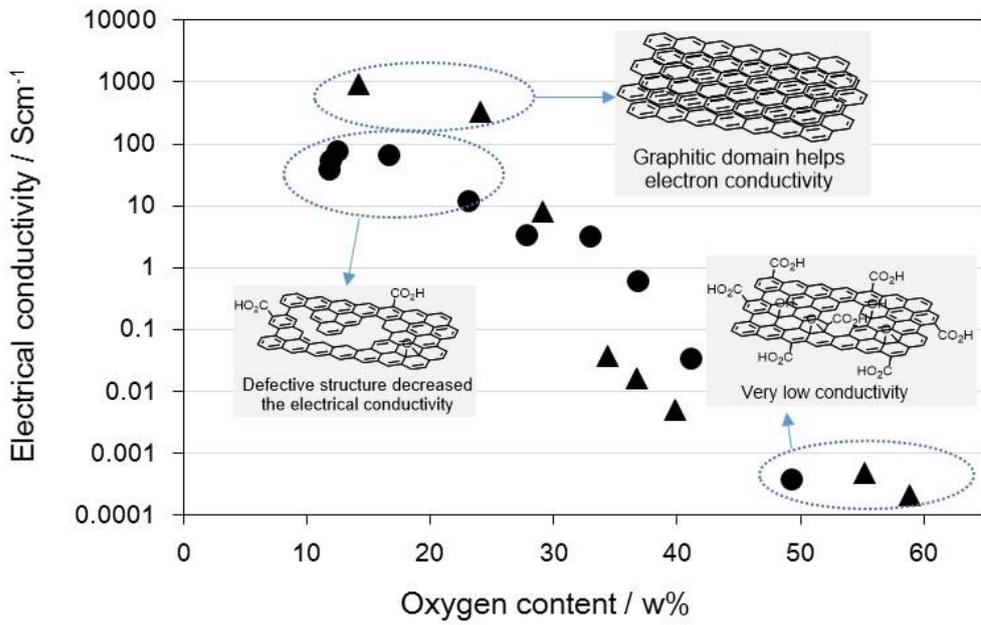


Figure 3.7 各酸素含有量の oGO, rGO の電気伝導性 ; oGO (▲) , rGO (●)

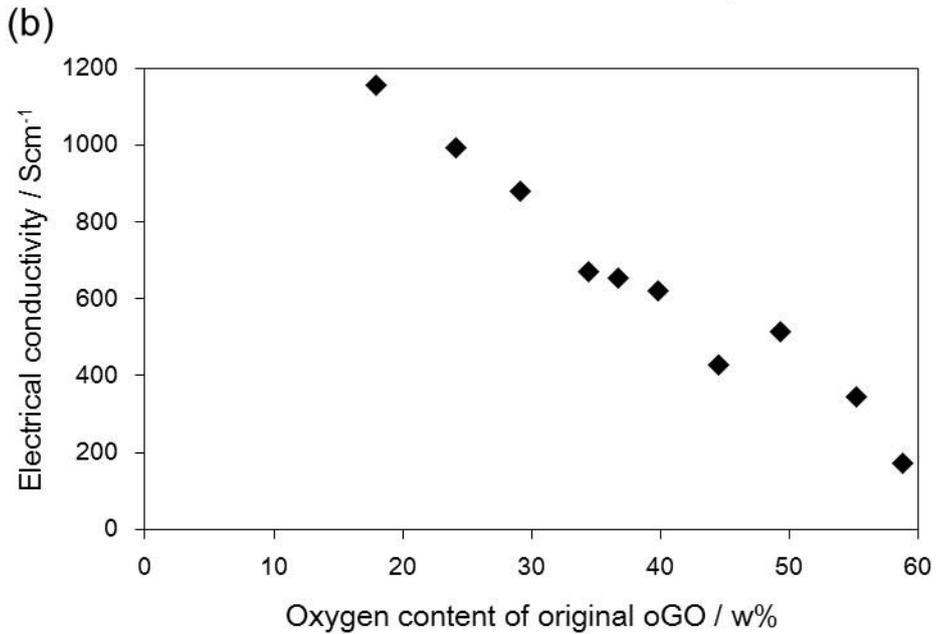
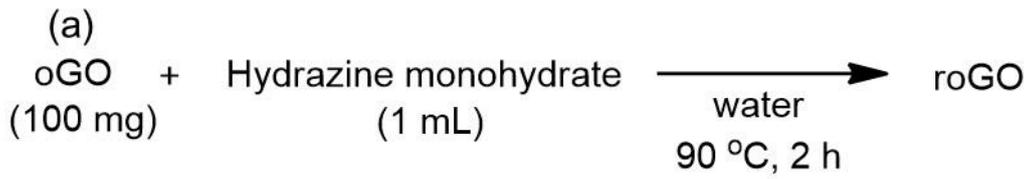


Figure 3.8 (a) oGO のヒドラジン還元処理,  
(b) roGO の電気伝導性

#### 第4項 静電容量 (キャパシタンス) の評価

GO の最も注目されているアプリケーションの 1 つとして電極材料が挙げられる。その性能を評価するための指標として静電容量 (キャパシタンス) 値が挙げられる。これは単位重量当たりどのくらいの電荷を蓄えられるかの指標であり、通常電気伝導性が高くかつ比表面積が大きな素材が高いキャパシタンスを示すことが知られている。GO 系材料の場合、高酸素含有量の GO は高い比表面積を示すが、電気伝導性は極めて低い (Figure 3.5, Figure 3.7)。逆に、高い電気伝導性を示す GO は剥離が進行しておらず、比表面積が小さい。したがって、GO 系材料の電極材料としてのアプリケーションを考える際には、適度な比表面積と導電性を併せ持つ GO を見極める必要がある。また GO 自身の酸素官能基も疑似容量の発現に寄与し得るため適度な酸素官能基の存在もキャパシタンス値の向上に重要である。

各酸素含有量の GO のキャパシタンスの測定を行い、酸素含有量や前項で求めた比表面積、電気伝導性との関係を比較した (Figure 3.9)。酸化段階で酸素含有量を制御した場合、酸素含有量 40 w% 付近の oGO で最も高いキャパシタンス値が得られた。次に GO の還元によって酸素含有量を制御した場合では約 23 w% の酸素含有量の rGO で最も高いキャパシタンス値が得られた。また、総じて比表面積が高い rGO の方が oGO の場合よりも高いキャパシタンス値を示した。最大のキャパシタンス値を示した酸素含有量 23 w% の rGO の比表面積は  $252 \text{ m}^2/\text{g}$ 、電気伝導性は  $226.2 \text{ Scm}^{-1}$  と中間的な値であることから、比表面積と電気伝導性の兼ね合いがキャパシタンス値の向上に重要であることが確認された。

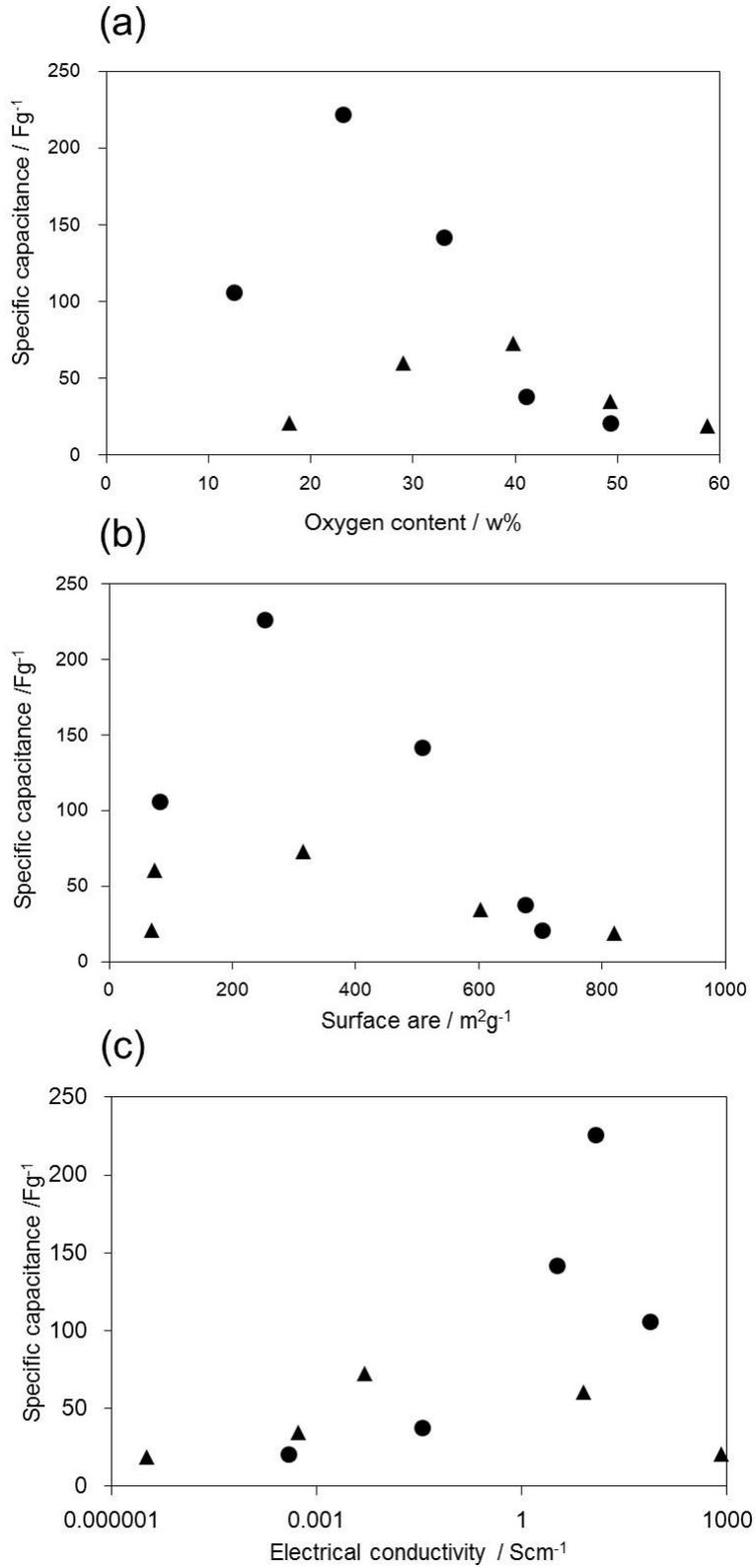


Figure 3.9 各酸素含有量の oGO, rGO のキャパシタンスと (a) 酸素含有量, (b) 比表面積, (c) 電気伝導性との相関関係 ; oGO (▲), rGO (●)

## 第5項 酸化活性の評価

GOは酸化性を有することが既に知られている。GOのアプリケーションを開発するうえでGOを単独で用いるよりも他の材料と複合化して利用する場合が多い。その場合、複合化する材料を酸化して性能を損ねてしまう可能性がある。そこでGOの酸化活性と酸素含有量の関係を調査した (Figure 3.10)。酸化活性の指標として、ベンジルアルコールのベンズアルデヒドへの変換率を測定することにした。その結果、oGOでは酸素含有量の増加とともにベンジルアルコール変換率は上昇した。一方でrGOでは酸素含有量が低下するにつれて変換率の低下が確認された。また、同程度の酸素含有量ではoGOの方がrGOよりも高い変換率を示した。これはrGOを調整する際、ヒドラジンによってGOの反応性の高い官能基から還元されるため、oGOに比べて酸化性が減弱するためと考えられる。上述したようにGOにはヒドロキシ基、エポキシ基、カルボキシ基といった酸素官能基が存在するが、通常これらの官能基はベンジルアルコールの酸化反応を促進しない。近年、酸化性の官能基として過酸化物構造の存在を示唆する報告<sup>43</sup>があるが、機器分析によってその存在が直接観測された実績がなく、酸化性の官能基の同定や反応機構の解明は成されていない。

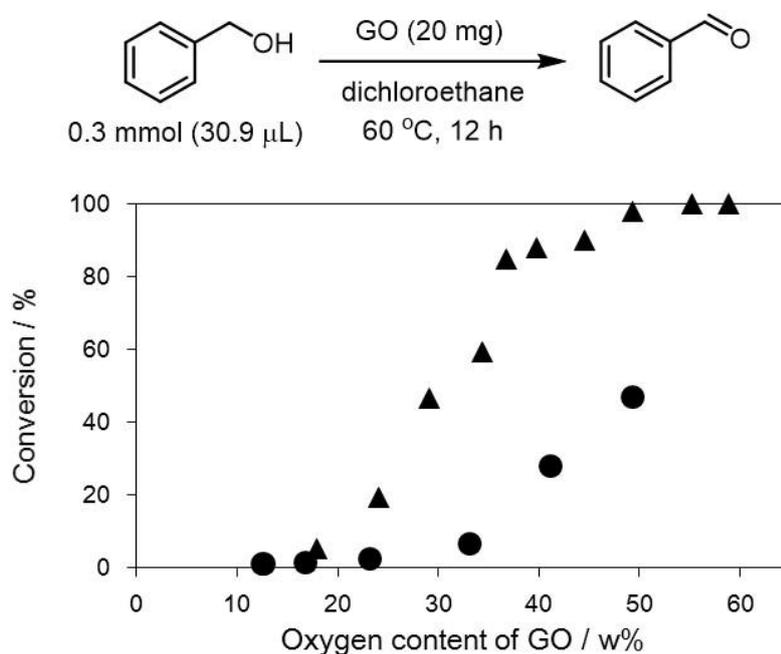


Figure 3.10 各酸素含有量の oGO, rGO を酸化剤としたベンジルアルコールの酸化活性の評価 ; oGO (▲), rGO (●)

#### 第4節 小括

第2章で解明したGOの合成メカニズムを基に、酸化条件をチューニングすることで酸素含有量を10～55 w%の間で約5 w%ごとに制御して合成した。酸化剤である過マンガン酸カリウムと酸素含有量に線形の相関が確認されたことから二酸化炭素の発生や7価マンガン own 自己分解といった副反応は抑えられていると判断できる。また高度に酸化したGOのヒドラジン還元処理においても酸素含有量を制御してGOを合成できることを確認した。合成した各GOの物理及び化学的性質を明らかにし、酸素含有量によって比表面積、導電率、吸着能、酸化力などが異なることを見出した。同程度の酸素含有量でもoGOとrGOでこれらの性能に差が生じ、これらの構造の違いはグラファイト由来の積層構造の有無に起因することをXRDから推察した。

## 第5節 引用文献

1. D. Chen, H. Feng and J. Li, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 6027–6053.
2. Y. Zhu, D. K. James and J. M. Tour, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 4924–4955.
3. C. Huang, C. Li and G. Shi, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 8848–8868.
4. R. Ruoff, *Nature Nanotechnol.*, **2008**, *3*, 10–11.
5. S. Bai and X. Shen, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 64–98.
6. X. Huang, X. Qi, F. Boey and H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 666–686.
7. G. Goncalves, P. A. A. P. Marques, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, M. K. Singh and J. Gracio, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 4796–4802.
8. T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose and J. H. Lee, *Prog Polym. Sci.*, **2010**, *35*, 1350–1375.
9. H. Kim, A. A. Abdala and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 6515–6530.
10. S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, **2006**, *44*, 3342–3347.
11. V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Boulinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril and K. S. Kim, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 6156–6214.
12. S. Eigler and A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 7720–7738.
13. L. S. Panchakarla, K. S. Subrahmanyam, S. K. Saha, A. Govindaraj, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare and C. N. R. Rao, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 4726–4730.
14. C. H. Choi, M. W. Chung, H. C. Kwon, S. H. Park, S. I. Woo, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 3694–3699.
15. P. Wick, A. E. Louw-Gaume, M. Kucki, H. F. Krug, K. Kostarelos, B. Fadeel, K. A. Dawson, A. Salvati, E. Vázquez, L. Ballerini, M. Tretiach, F. Benfenati, E. Flahaut, L. Gauthier, M. Prato and A. Bianco, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 7714–7718.
16. A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C. R. Park, J. M. D. Tascon, and J. Zhang, *Carbon*, **2013**, *65*, 1–6.
17. D. Pan, S. Wang, B. Zhao, M. Wu, H. Zhang, Y. Wang and Z. Jiao, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3136–3142.
18. J. Nilsson, A. H. C. Neto, F. Guinea and N. M. R. Peres, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *97*, 266801.
19. J. J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A. L. M. Reddy, J. Yu, R. Vajtai and P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1423–1427.
20. Y. Si and E. T. Samulski, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 1679–1682.

21. K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, D. A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, M. Chhowalla, *Nano Lett.*, **2009**, 9, 1058–1063.
22. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 228–240.
23. X. Zhou and Z. Liu, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 2611–2613.
24. X. Wang, S. Huang, L. Zhu, X. Tian, S. Li and H. Tang, *Carbon*, **2014**, 9, 101–112.
25. D. W. Lee and J. W. Seo, *J. Phys. Chem. C.*, **2011**, 115, 2705–2708.
26. K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun and S.-J. Kim, *Carbon* **2013**, 53, 38–49.
27. G. Wang, X. Sun, C. Liu and J. Lian, *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, 99, 053114.
28. M. M. Kadam, O. R. Lokare, K. V. M. K. Kireeti, V. G. Gaikar and N. Jha, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 62737–62745.
29. W. Lee, S. Suzuki and M. Miyayama, *Ceram. Int.*, **2013**, 39, S753–S756.
30. S. Thangavel and G. Venugopal, *Powder Technol.*, **2014**, 257, 141–148.
31. L. Zhao, C. Cheng, Y. Chen, T. Wang, C. Du and L. Wu, *Polym. Adv. Technol.*, **2015**, 26, 330–337.
32. K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun and S. J. Kim, *Carbon*, **2013**, 53, 38–49.
33. R. Wu, Y. Wang, L. Chen, L. Huang and Y. Chen, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 49182–49187.
34. G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J. Dodelet and E. Sacher, *Carbon*, **2015**, 46, 196–205.
35. X. Wang, S. Huang, L. Zhu, X. Tian, S. Li and H. Tang, *Carbon*, **2014**, 69, 101–112.
36. W. Zhang, Y. Zhang, Y. Tian, Z. Yang, Q. Xiao, X. Guo, L. Jing, Y. Zhao, Y. Yan, J. Feng and K. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 2248–2254.
37. N. Song, C. Chen, C. Lu, Z. Liu, Q. Kong and R. Cai, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 16563–16568.
38. C. Chien, S. Li, W. Lai, Y. Yeh, H. Chen, I. Chen, L. Chen, K. Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamaguchi, M. Chhowalla and C. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 6662–6666.
39. C. K. Chua and M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 291–312.
40. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, **2007**, 45, 1558–1565.
41. P. M. Navajas, N. G. Asenjo, R. Santamaría, R. Menéndez, A. Corma and H. García, *Langmuir*, **2013**, 29, 13443–13448.

42. H. Pieper, S. Chercheja, S. Eigler, C. E. Halbig, M. R. Filipovic and A. Mokhir,  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 405–407.

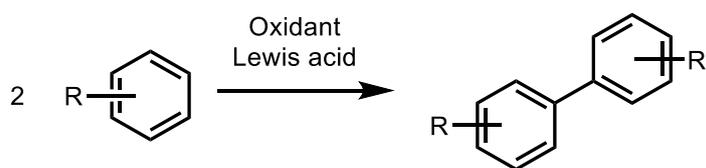
## 第4章 GO類を用いた有機化学反応の開発

### 第1節 GOを酸化剤として用いた Scholl 反応の開発

#### 第1項 背景と目的

炭素-水素 (C-H) 結合は有機化合物において普遍的な結合様式である。C-H 結合を開裂させ、新たに炭素-炭素 (C-C) 結合を形成することにより高い付加価値をもつ化合物を生み出す手法の開発が盛んに行われている<sup>1-3</sup>。しかし C-H 結合は安定で反応性に乏しいため、これまでに C-H 結合を活性化させるために化学量論量の金属試薬<sup>4-8</sup>あるいは量論量の酸化剤と触媒量の金属<sup>9-12</sup>を必要としてきた。近年ではメタルフリーな反応剤として化学量論量の超原子価ヨウ素<sup>13-16</sup>や過酸化物<sup>17,18</sup>、キノン類<sup>19,20</sup>を用いた C-H 結合の活性化法が開発されている。しかし、これらの場合酸化剤由来の副生成物も同時に形成されてしまうため、反応後の分離操作が必要となる。

より効率的な C-H カップリング反応を開発するために著者は GO に着目した。第3章で述べたように GO は酸化性を有する<sup>21-26</sup>。これまでにその酸化性を利用したアルコールやアミンの脱水素的酸化、ベンジル位 C-H 結合の活性化などが報告されている<sup>27-32</sup>。GO の酸化剤としての利用における可能性を探るために著者は C-H カップリング反応 (Scholl 反応) に着目した。Scholl 反応の進行には Scheme 4.1 に示すように Lewis 酸と酸化剤の使用を必要とするため、GO を Scholl 反応の新規酸化剤として活用できるのではないかと考えた。



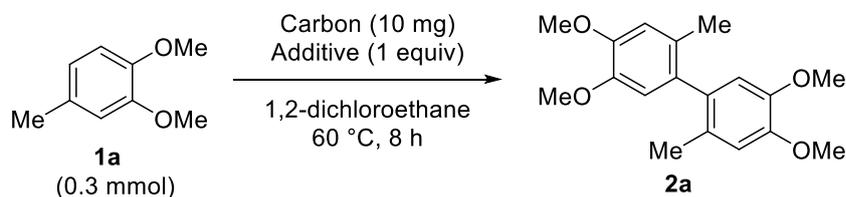
Oxidant:  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , DDQ, metal oxide etc.  
Lewis acid:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  etc.

Scheme 4.1 Scholl 反応の概要

## 第2項 反応条件の最適化

まず、最適な反応条件を探索するにあたり、3,4-ジメトキシトルエン (**1a**) の酸化的二量化反応をモデル反応として検討した。Scholl 反応は一般に酸と酸化剤を添加することにより進行する。**1a** (0.3 mmol) に対し GO (O: 41.1 w%, 10 mg), 三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , 0.3 mmol) を添加し反応を行ったところ、二量化体 **2a** を 72% の収率で得た (Table 4.1, Entry 1)。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を添加しない場合や GO を添加しない場合では反応は進行せず原料が回収された (Table 4.1, Entries 2, 3)。以上の結果から Lewis 酸と酸化剤の組み合わせが反応の進行には必須であることが確認された。GO の酸素含有量を増加させた GO (O: 50.7 w%) を用いた場合でも 70% の収率で反応は進行し収率が向上することはない (Table 4.1, Entry 4)。したがって、条件検討では酸素含有量 41.1 w% の GO を用いて検討を行っている。しかし、基質の種類によっては酸素含有量 41.1 w% と 50.7 w% の GO で反応収率が異なる。この件は基質検討の項で述べる。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  の添加量を **1a** に対し 0.2 当量まで減らして反応時間を 24 h まで延長したところ反応は 42% の収率で進行した (Table 4.1, Entry 5)。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  の化学量論量以上の収率で反応が進行していることから  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  は触媒として機能できることが分かった。しかし、触媒として使用する場合、反応速度が非常に遅く長い反応時間が必要になるため、以降の実験では化学量論量の Lewis 酸を用いて反応を行った。GO の添加量を 20 mg まで増加させたところ、反応は 99% の収率で進行した (Table 4.1, Entry 6)。Lewis 酸として塩化アルミニウム、トリフルオロメタンスルホン酸鉄、酢酸、トリフルオロ酢酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸を用いた際は反応が進行しない、あるいは  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  使用時に比べ収率が低い結果となった (Table 4.1, Entries 7-12)。また、GO が酸化性を示す際、酸素が活性化され触媒的に反応が進行するという報告がある<sup>29</sup>。しかしながら、本反応を酸素雰囲気で行っても収率はほとんど変化することはなかった (Table 4.1, Entry 13)。したがって、本反応系は酸素を酸化剤とせず反応が進行していると考えられる。Brodie 法で合成した GO<sup>33-36</sup> を用いたところ、Hummers 型酸化法で合成している GO に比べて低収率で反応が進行した (Table 4.1, Entry 14)。これは Brodie 法の酸化効率が低く、酸素含有量が Hummers 型酸化法で合成した GO に比べ、低くなっていることが原因と考えられる (O: 36.1 w%)。酸素官能基をほとんど有さない rGO (O: 12.5 w%) や活性炭では反応が進行しなかったことから、GO 上の酸素官能基が反応の進行に重要な役割を果たすと考えられる (Table 4.1, Entries 15, 16)。超原子価ヨウ素を酸化剤として用いても反応は 65% の収率で進行するが、副反応としてアセトキシ化反応が進行していることが確認された (Table 4.1, Entry 17)。

Table 4.1 反応条件の検討



| Entry           | Carbon           | Additive   | Yield (%) <sup>b</sup> |
|-----------------|------------------|--|------------------------|
| 1               | GO               | BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>                            | 72                     |
| 2               | -                | BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>                            | 0                      |
| 3               | GO               | -  | 0                      |
| 4               | GO <sup>c</sup>  | BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>                            | 70                     |
| 5               | GO               | BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> <sup>d</sup>               | 42                     |
| 6 <sup>e</sup>  | GO               | BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>                            | 99                     |
| 7               | GO               | AlCl <sub>3</sub>  | 1                      |
| 8               | GO               | Fe(OTf) <sub>3</sub>   | 24                     |
| 9               | GO               | CH <sub>3</sub> COOH   | 0                      |
| 10              | GO               | CF <sub>3</sub> COOH   | 17                     |
| 11              | GO               | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                               | 52                     |
| 12              | GO               | CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H                            | 56                     |
| 13 <sup>f</sup> | GO               | BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>                            | 65                     |
| 14              | GO <sup>g</sup>  | BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>                            | 25                     |
| 15              | rGO <sup>h</sup> | BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>                            | 0                      |
| 16              | Activated carbon | BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>                            | 0                      |
| 17 <sup>i</sup> | -                | PhI(OAc) <sub>2</sub><br>+ BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> | 65 <sup>j</sup>        |

a: Reaction conditions: **1a** (0.3 mmol), GO (oxygen content: 41.1 w%, 10 mg), additives (0.3 mmol), 1,2-dichloroethane (0.2 mL) under Ar atmosphere.

b: GC yield.

c: GO (O: 50.7 w%) was used.

d: BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (0.2 equiv.), 24 h.

e: 20 mg of GO (oxygen content: 41.1 w%) and 0.5 mL of 1,2-dichloroethane were used.

f: Reaction was performed under O<sub>2</sub> atmosphere.

g: GO was prepared by Brodie's method.

h: Reduced GO was prepared by reduction of GO with hydrazine.

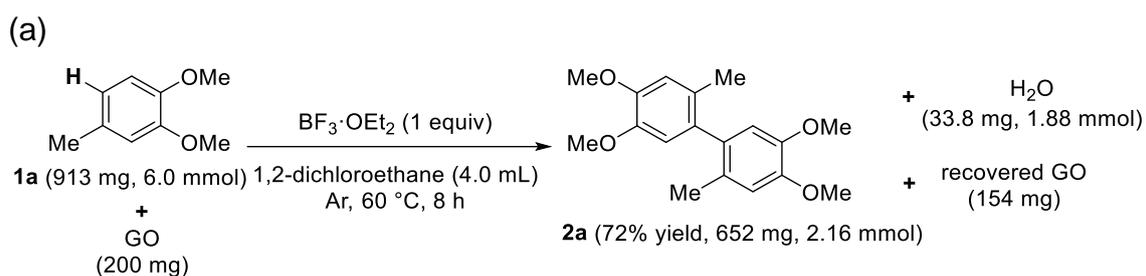
i: Reaction condition: **1a** (0.3 mmol), PhI(OAc)<sub>2</sub> (0.3 mmol), BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (0.3 mmol), 1,2-dichloroethane (0.2 mL) under Ar atmosphere.

j: Acetylated products of **1a** were also formed.

### 第3項 反応前後の GO の構造解析

GO の役割を明確にするために反応前後での GO の構成元素組成や物質収支を調査した (Figure 4.1)。Table 4.1 で最適化した実験条件を用いて GO (O: 41.1 w%, 200 mg) を **1a** (6.0 mmol) と反応させた (Figure 4.1a)。この時、反応は 72% の収率で進行したことから、4.32 mmol の水素が **1a** から除去されたことが分かる。回収された GO の重量は 154 mg で、質量の損失が確認された。GO あるいは回収 GO の CHNS 元素分析の結果を Figure 4.1b, またここから算出される構成元素重量を Figure 4.1c に示した。

反応前後の元素分析の結果より、GO に含まれる炭素量は 110 mg (200 mg の 55.0 w%分) で反応後回収された GO は 114 mg (154 mg の 74.0 w%分) であることが判明した。また、反応前と反応後の GO の水素含有量は共に 4.1 mg で変化していなかったことから、GO の水素化は起こっていないことが確認された。反応前後で GO の炭素重量がわずかに増加したのは、**1a** や **2a** が  $\pi$ - $\pi$  相互作用により GO 表面に僅かに吸着したためだと考えられる。これらの結果は反応によって GO の酸素が特異的に除去されたことを示している。反応後の GO の重量損失 (46 mg) は酸素の除去に起因しており、このことから 2.88 mmol の酸素が酸化反応に寄与したと考えられる。4.32 mmol 分の水素が除去されていることから、GO 上に存在していた 1 原子の酸素は **1a** から 1 あるいは 2 原子の水素原子を引き抜いていると推察できる。また Karl-Fischer 水分測定を行うことで、反応の副産物として水が形成されていることが確認された (Figure 4.1a)。実験方法として GO (200 mg), 3,4-ジメトキシトルエン (913 mg, 6.0 mmol),  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (852 mg, 6.0 mmol) を 1,2-ジクロロエタン (4.0 mL) 中に加え Ar 雰囲気下, 60 °C にて 8 h 攪拌した。反応後、反応液をろ過し Karl-Fischer 分析で水分濃度を測定した (Sample 1)。コントロール実験として 3,4-ジメトキシトルエンを添加せずに同様の反応を行い、水分濃度を測定した (Sample 2)。その結果、Sample 1 液は 9767 ppm, Sample 2 液は 5517 ppm の濃度で水が存在しており、反応系中で水が生成すると判断した。



(b)

|        | C (w%) | H (w%) | N (w%) | S (w%) | O (w%) |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| GO     | 55.0   | 2.1    | 0      | 1.7    | 41.1   |
| 反応後 GO | 74.0   | 2.7    | 0      | 0      | 23.5   |

(c)

|        | Total (mg) | C (mg) | H (mg) | N (mg) | S (mg) | O (mg) |
|--------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| GO     | 200        | 110    | 4.1    | 0      | 3.4    | 82.2   |
| 反応後 GO | 154        | 114    | 4.1    | 0      | 0      | 36.2   |

Figure 4.1 反応前後の (a) 物質収支, GO の元素組成 (b) 割合, (c) 元素量

反応に寄与する酸素官能基を同定するために GO と回収した GO の構造解析 (固体 <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, XPS) を行った。GO の固体 <sup>13</sup>C-NMR スペクトルでは 60-70 ppm 付近にヒドロキシ基やエポキシ基といった酸素官能基と結合した sp<sup>3</sup> 炭素に対応するピークが確認された (Figure 4.2a)<sup>37,38</sup>。また 120-150 ppm 付近に sp<sup>2</sup> 炭素由来のピークが確認された。カルボキシ基に対応するピークは固体 <sup>13</sup>C-NMR では検出できなかった。これは GO におけるカルボキシ基の存在割合が低いからだと考えられる。回収した GO ではヒドロキシ基やエポキシ基に対応するピークが消失し代わりに 90-160 ppm 付近にかけてブロードなピークが確認できた。これらは sp<sup>2</sup> 炭素に由来する構造であり、ピークが広がっているのは、還元の際に完全なグラフェンに修復されるのではなく、様々な長さのπ共役系が構築されたことを示している。

FT-IR での解析では 800-1200 cm<sup>-1</sup> の指紋領域におけるピークが複雑であり帰属が不可能であったものの、相対的なピーク強度の減少が確認された (Figure 4.2b)。固体 <sup>13</sup>C-NMR スペクトルではカルボキシ基は確認できなかったが、検出感度の高い FT-IR では 1680 cm<sup>-1</sup> にそのピークが確認された。反応前後で指紋領域の酸素官能基に由来するピーク強度が低下しており、反応前後で C-H 伸縮や O-H 伸縮に対応する 2800-3600 cm<sup>-1</sup> 付近のピークに変化がなかったことから O-

H 結合は除去されていない可能性があること、C-H 結合は形成されないことが確認された。

XPS の C 1s 領域を測定、解析したところ、反応後 286.4 eV 付近に出現する C-O 結合のピーク強度が低下することが確認された (Figure 4.2c,d)。

反応の物質収支や反応前後の構造解析の結果から、主に GO に存在するエポキシ基<sup>39-42</sup>が酸化性の酸素官能基として機能し **1a** の水素と反応して、水を生成すると考えられる。

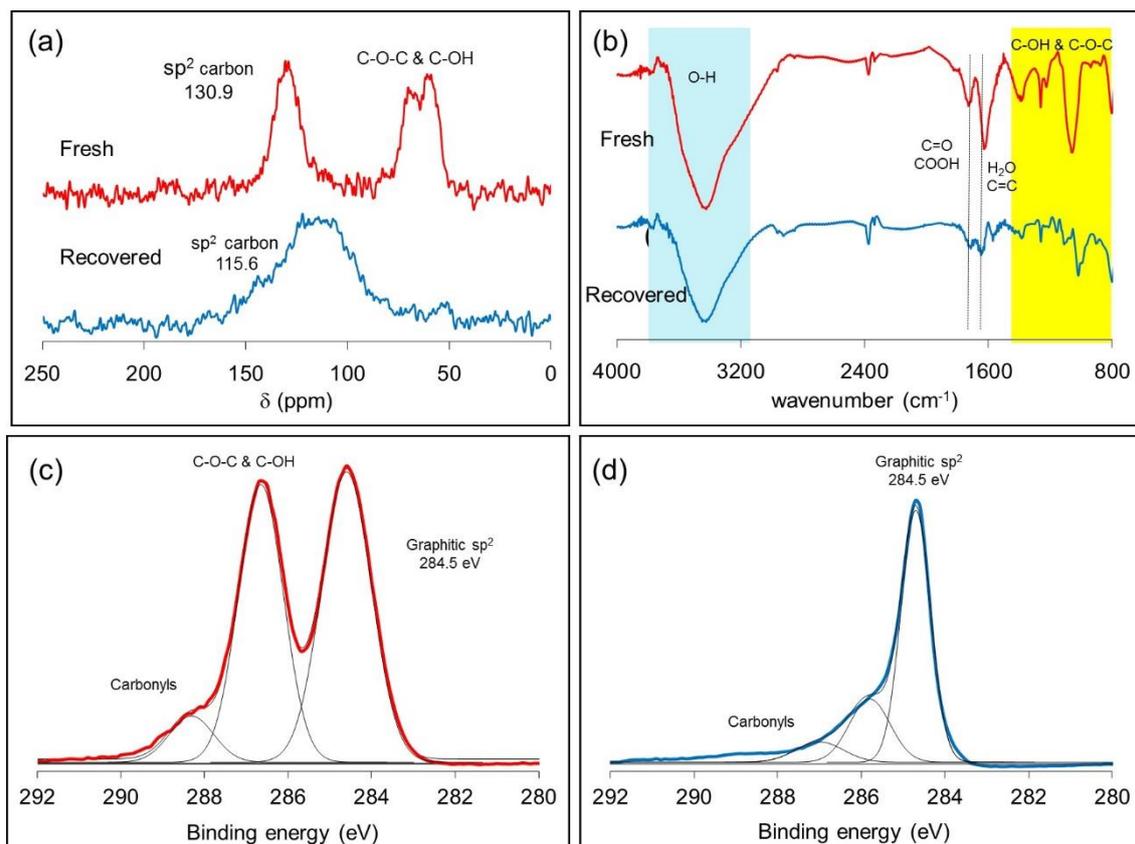
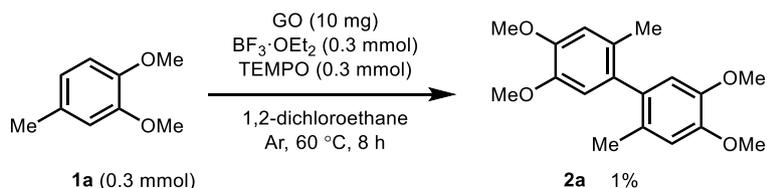


Figure 4.2 GO (O: 41.1 w%) と反応後回収した GO の構造解析 (a) 固体  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル, (b) FT-IR スペクトル, XPS (C1s 領域), (c) 反応前の GO, (d) 反応後回収した GO

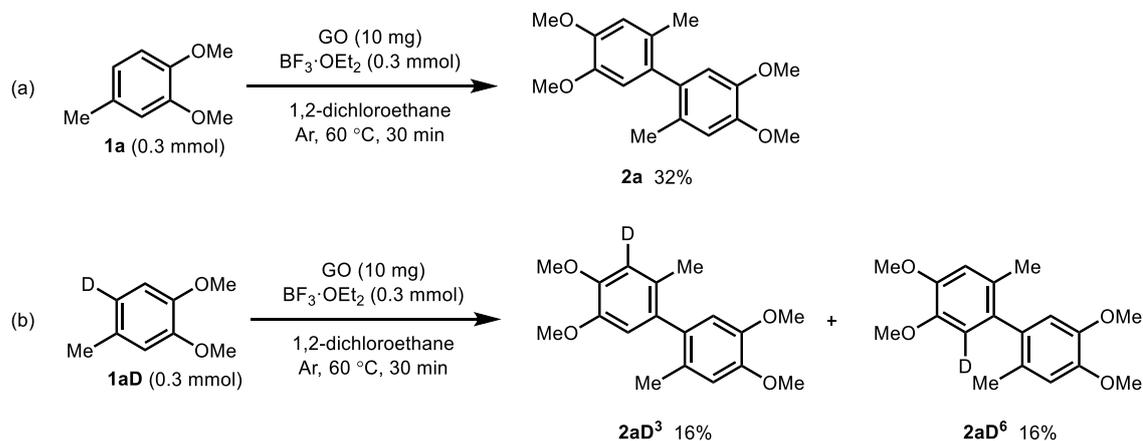
#### 第4項 反応の形態と各試薬間の相互作用について

より詳細に反応のメカニズムを分析するために反応系中にラジカル捕捉材として 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (TEMPO) を添加したところ、反応の阻害が確認された (Scheme 4.2)。この結果からラジカル種が反応に関与していることが示唆された。



Scheme 4.2 TEMPO 存在下での反応調査

また、3,4-ジメトキシトルエンの6位を重水素化した **1aD** を基質として用いて反応を行い速度論的同位体効果の評価を行った。**1a** を基質として用い反応時間を 30 min とした場合、生成物 (**2a**) は 32% の収率で得られた。一方で、**1a** の反応サイトを重水素ラベル化した **1aD** を基質とした場合、32% の収率でカップリング生成物が得られた (Scheme 4.3)。このことから本反応に速度論的同位体効果は確認されなかった。なお、Scheme 4.3b で 2 種類の重水素化された生成物が得られた理由は本節第 5 項で述べる。



Scheme 4.3 同位体効果の検証 (a) **1a**, (b) **1aD** を基質として使用

ESR を用いて活性ラジカルの形成条件を調査した (Figure 4.3)。GO を ESR 測定してもピークは観測されないことから GO 自身にはラジカルが存在しないことが確認できた。GO に **1a**,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を添加した場合, ESR シグナルの出現が観測された。GO に  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  のみを添加しても ESR シグナルは観測されなかった。また GO に **1a** を添加した場合は ESR シグナルが観測されたがその強度は GO に **1a**,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を添加した場合と比べ非常に低かった。出現した ESR ピークは炭素ラジカルの存在を示している<sup>41</sup>。通常, ラジカルは反応性に富み不安定ですがすぐに消失してしまうが,  $\pi$ 共役系を有している GO 上では, ラジカルが安定化し長寿命化されるため, ESR で観察可能になると考えている。

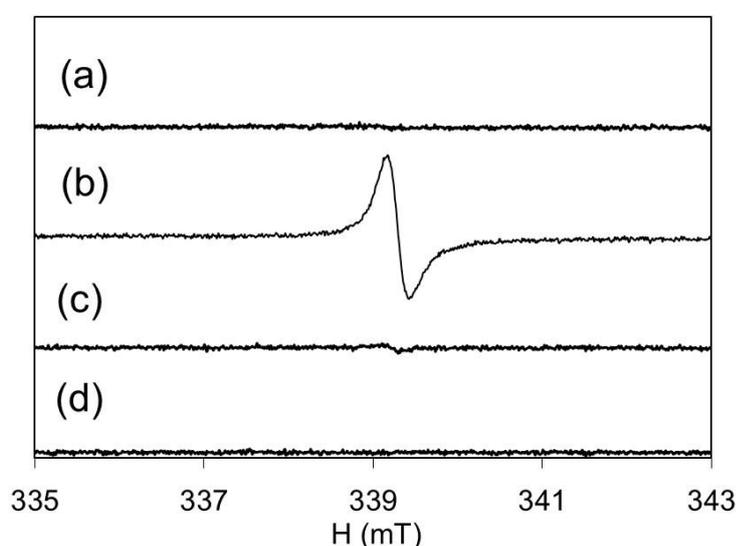


Figure 4.3 ESR スペクトル (a) GO (O: 50.7 w%), (b) GO に **1a** と  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を添加後, (c) GO に **1a** を添加後, (d) GO に  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を添加後

次に, 各反応試薬間の相互作用を調査した。まず **1a** と  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  間の相互作用を FT-IR を用いて調査した (Figure 4.4)。**1a** の FT-IR スペクトルは  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を添加してもシフトしなかったことから **1a** は  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  と相互作用しないと判断した。

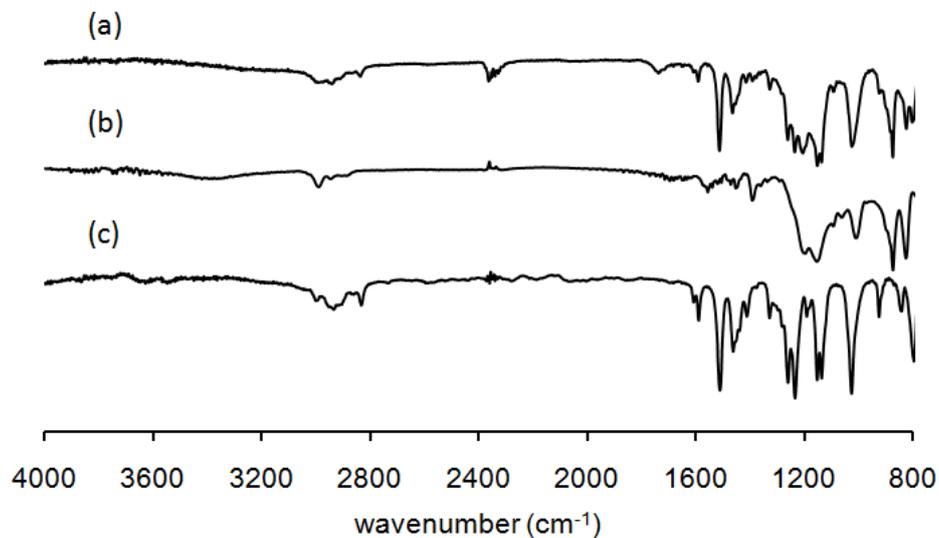


Figure 4.4 FT-IR スペクトル (a) **1a** と  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  の混合液, (b)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , (c) **1a**

GO と  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  の相互作用を調査した (Figure 4.5)。その結果, GO の FT-IR スペクトルは  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  で処理することにより, 詳細な帰属は分からなかったが,  $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  の指紋領域のピークがシフト, あるいは減弱していることが確認された。このことから反応系中で GO は  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  と相互作用していると判断した。

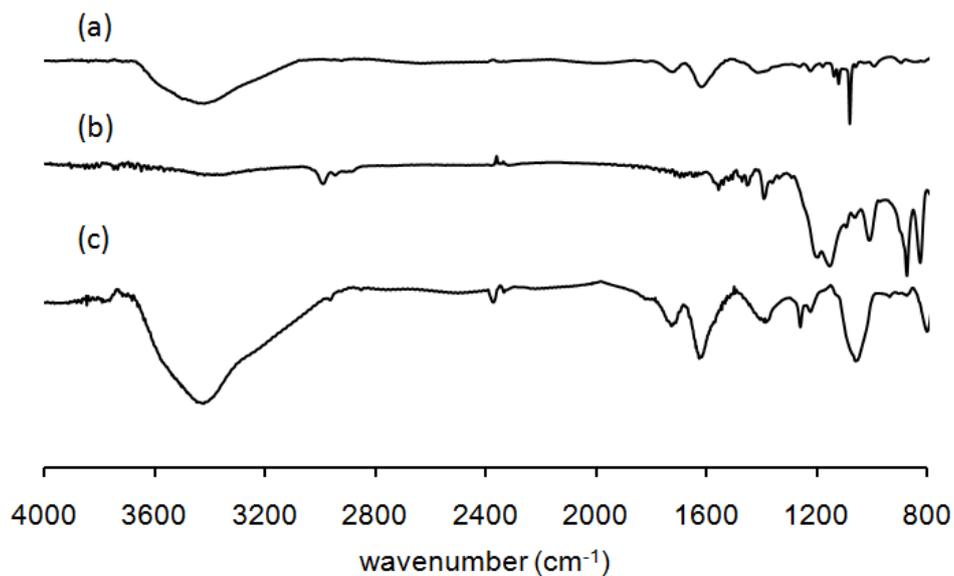


Figure 4.5 FT-IR スペクトル (a)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  で処理した GO, (b)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , (c) GO

$^1\text{H-NMR}$  を用いて各物質同士の相互作用を調査した (Figure 4.6)。 $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  に GO を添加することで  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  のエチル基のメチレン部 (4.2 ppm) のシグナルが高磁場側 (4.1 ppm) にシフトしたことが確認された。一方で、 $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  に **1a** を添加してもシグナルのシフトはなかった。これらの結果から  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  は GO と相互作用していることが確認された。また Figure 4.3 と合わせて考察すると、 $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  は GO と相互作用しているが、これだけではラジカル形成は起こらず、基質である **1a** の添加がラジカル形成に必須であることが分かった。

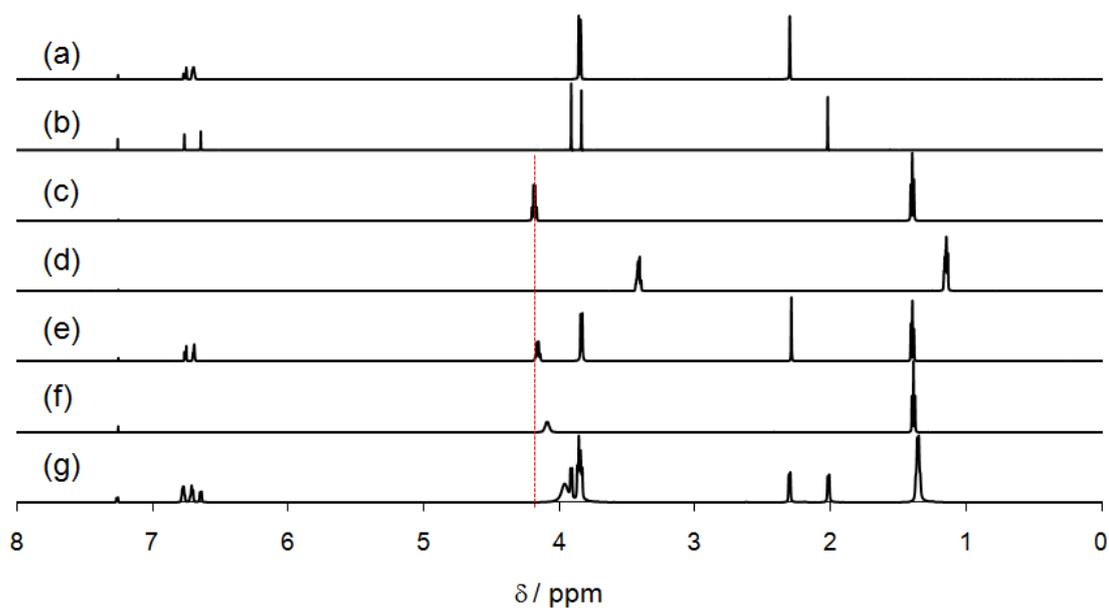


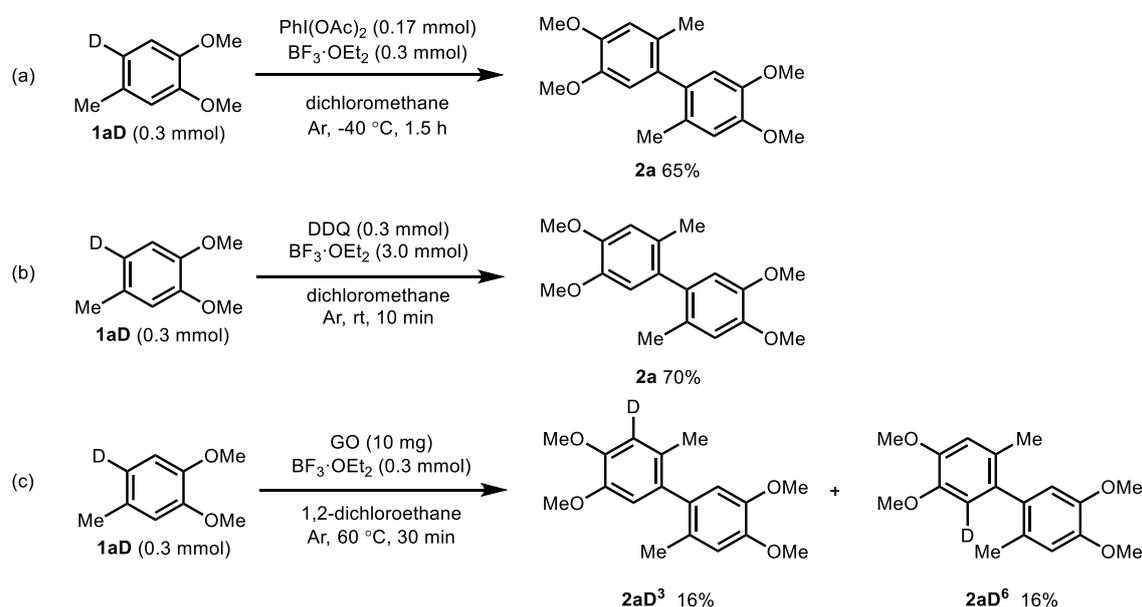
Figure 4.6  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル (a) **1a**, (b) **2a**, (c)  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ , (d) ジエチルエーテル, (e) **1a** と  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ , (f) GO と  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ , (g) **1a** と GO と  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ .

## 第5項 反応メカニズムと既存の酸化剤との比較

Scholl 反応の酸化剤として機能することが知られているヨードベンゼンジアセタート ( $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ ) や 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (DDQ) と GO の反応性を比較した。実験方法として **1aD** を用いて反応を行い, 得られる生成物を比較した (Scheme 4.4)<sup>42,43</sup>。

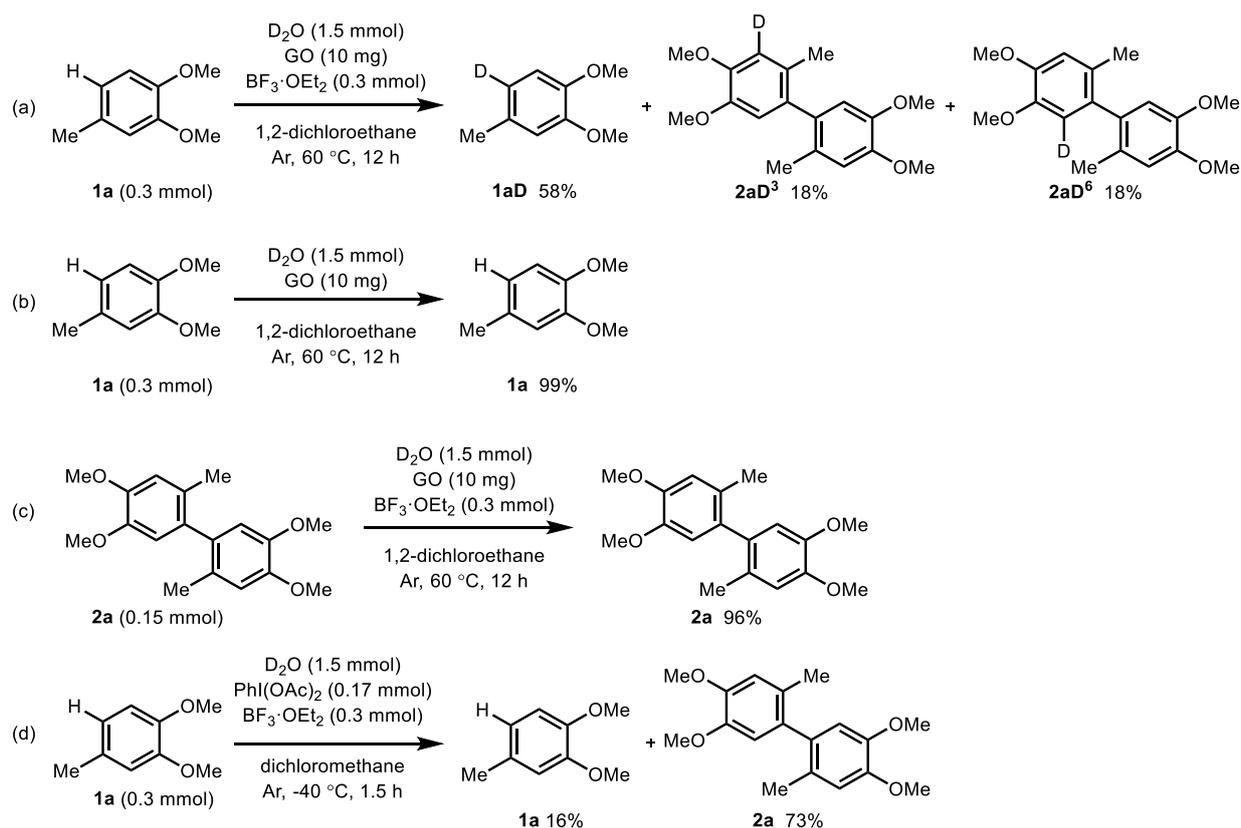
$\text{PhI}(\text{OAc})_2$  や DDQ を用いた時は, 得られる生成物中に重水素の存在は確認されなかった (Scheme 4.4a,b)。これらの試薬を用いた場合, これまでに提唱されている Scholl 反応のメカニズムによると,  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  や DDQ では基質に対して 1 電子酸化反応を起こし, ラジカルカチオンを形成させ, 続いてカップリング反応が起こる<sup>20,44</sup>。このカップリング反応の後, 脱重水素化が迅速に起こるため生成物中に重水素は残らないのだと考えられる。

一方で GO を用いた場合, 重水素を構造中に含んだ酸化カップリング体 (**2aD<sup>3</sup>** と **2aD<sup>6</sup>**) がそれぞれ 16% の収率で得られた (Scheme 4.4c)。この結果から既存の酸化剤である  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  や DDQ と異なる反応メカニズムで反応が進行していると考えられる。



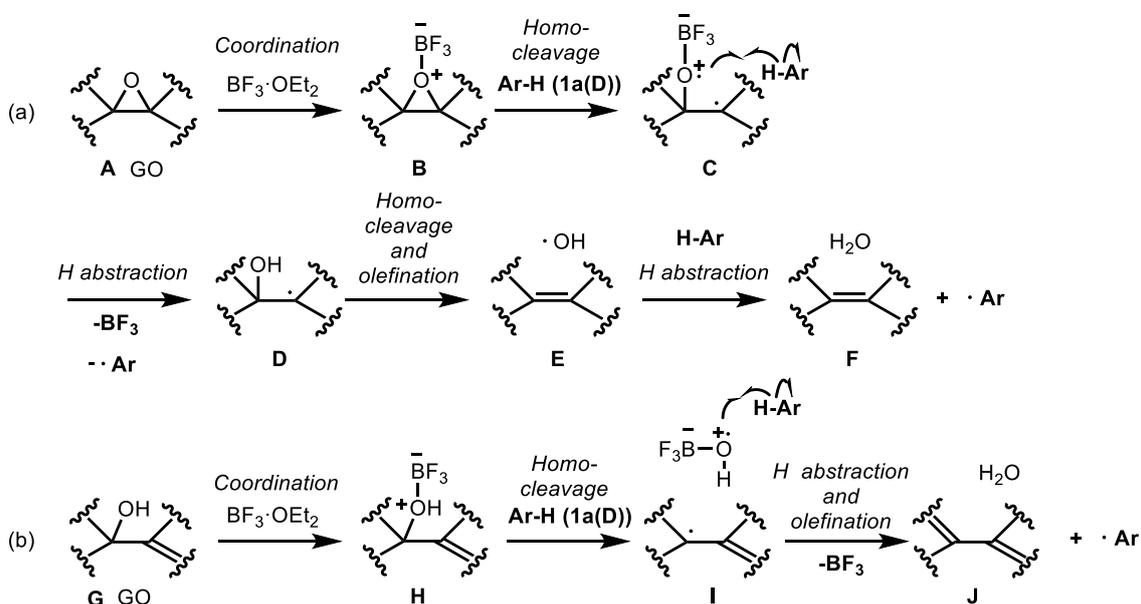
Scheme 4.4 各酸化剤の反応性の比較 (a)  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , (b) DDQ, (c) GO を酸化剤として使用

より詳細に反応機構を調査するために、**1a** を  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  存在下  $\text{GO}$  を酸化剤として用いる反応系において重水を添加し反応を行った。 $\text{GO}$  を用いた反応系では重水素化された **1a** (**1aD**) が 58% の収率で得られ、反応サイトの水素引き抜きが起こっていることが示唆された (Scheme 4.5a)。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を添加せずに反応を行った場合は、反応は進行せず、重水素化体である **1aD** も確認できなかった (Scheme 4.5b)。また、**2a** を  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  と  $\text{GO}$  の存在下、加熱処理をしても重水素化は確認されなかった (Scheme 4.5c)。したがって、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  が **1a** からの水素引き抜き反応に重要な役割を果たしていることが確認できた (Scheme 4.5d)。一方で  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  を酸化剤とした場合では回収される原料や生成物に重水素の存在は確認できなかった (Scheme 4.5c)。以上のことから  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  は芳香環に対し 1 電子酸化反応を起こし反応が進行する。一方で  $\text{GO}$  を用いた場合は水素引き抜きによって、アリールラジカルが形成され、これともう 1 分子の **1a** が反応して生成物を形成すると考えられる。



Scheme 4.5 重水存在下での反応 (a)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$  を添加して  $\text{GO}$  を使用, (b)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$  を添加せずに  $\text{GO}$  を使用, (c) **2a** に  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$  と  $\text{GO}$  加え加熱処理, (d)  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  を使用した場合

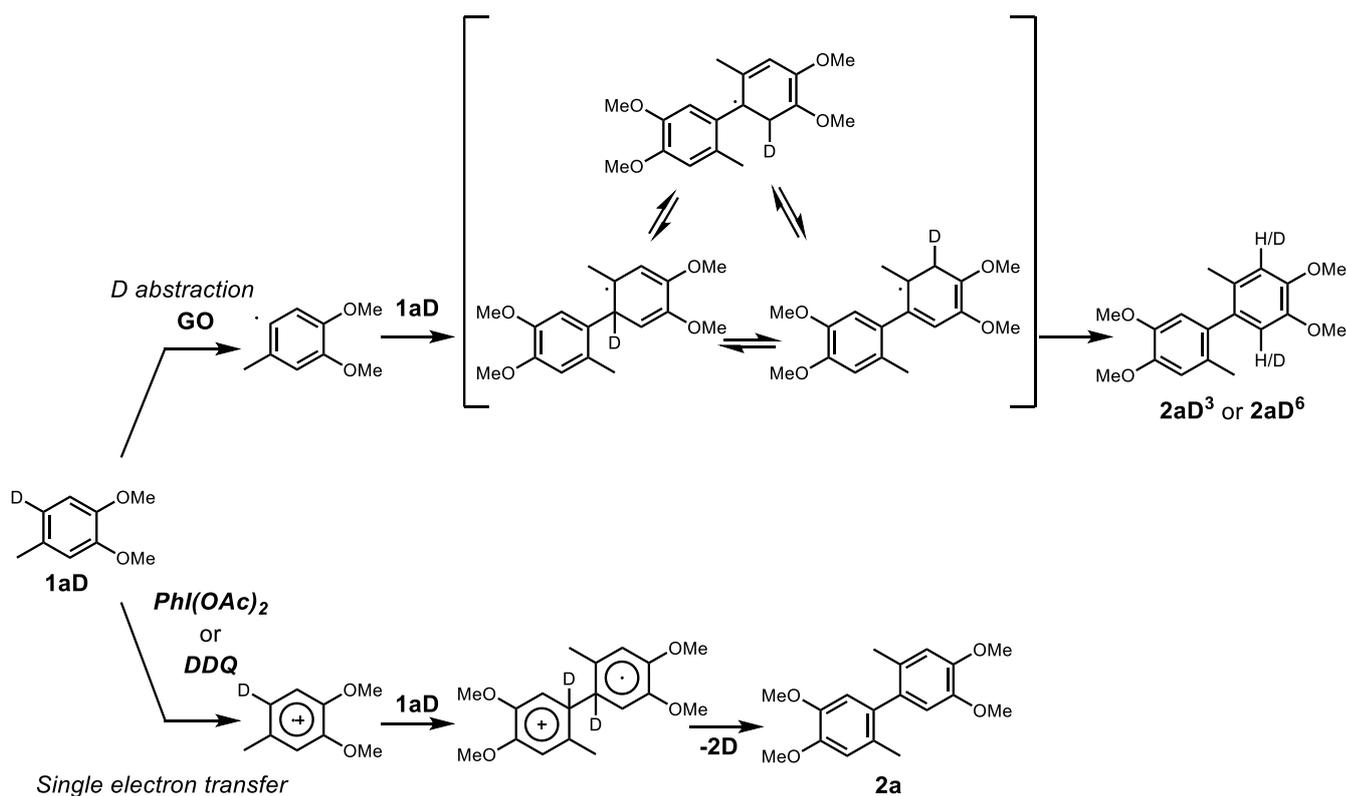
以上の結果から反応機構について活性ラジカル種の形成 (Scheme 4.6) と酸化のカップリング反応 (Scheme 4.7) の2つの段階に分けて考察した。反応はGOに $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ が配位しそこに**1a(D)**が相互作用することによって、エポキシ基あるいはヒドロキシ基のホモ開裂が起こり、形成されたアルコキシラジカルあるいはヒドロキシラジカルによる**1a(D)**からの水素引き抜きによって開始される。これらの活性ラジカル種の形成 (中間体構造**C**と**I**) には**1a(D)**の添加は必須であることがESR分析の結果 (Figure 4.3) から明らかになっているが、**1a(D)**がGOや $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ とどのような相互作用を起こすのかは解明できなかった。エポキシ基が酸化性の官能基となった場合は、アルコキシラジカルが**1a(D)**の水素を引き抜いた後、形成されるヒドロキシ基がオレフィン形成を伴うホモ開裂を起こしヒドロキシラジカルが形成され、これが再度**1a(D)**から水素引き抜きを起こす (Scheme 4.6a)。ヒドロキシ基が酸化性官能基となった場合、形成された炭素ラジカルは炭素上に存在する他の炭素ラジカルとカップリングを起こしオレフィンを形成する。しかし、この炭素上のラジカルは $\pi$ 共役系によって安定化されるため、中間体構造**I**が**J**に変換されるまでに時間を要しラジカルの寿命が長くなると考えられる (Scheme 4.6b)。



Scheme 4.6 提唱したGOからラジカル活性種が形成されるメカニズム (a) エポキシ基が酸化性官能基となる場合, (b) ヒドロキシ基が酸化性官能基となる場合

続いて、想定される Scholl 反応のメカニズムを示す。超原子価ヨウ素や DDQ を用いた場合ではこれまでに提唱されているメカニズムのように 1 電子酸化が起こりラジカルカチオン中間体を経由して酸化的カップリング反応が進行する<sup>20</sup>。この場合、カップリングしたラジカルカチオン中間体が不安定な遷移状態であるため反応速度が速く重水素のスクランブリングが起こらず、重水素化された生成物は形成しなかったと考えられる<sup>43</sup>。

一方で、GO を用いた場合では Lewis 酸存在下、基質から水素 (あるいは重水素) が引き抜かれることにより反応が開始されアリールラジカルが形成される。形成したアリールラジカルはもう一方の基質とカップリング反応を起こし第 3 級ラジカルが形成される。この第 3 級ラジカルは比較的安定であるため、水素 (あるいは重水素) の脱離が起こるまでの間に H/D スクランブリングが起こる。そのため、重水素ラベル化された **1aD** を用いると **2aD<sup>3</sup>** あるいは **2aD<sup>6</sup>** のような重水素が含まれるカップリング体が形成されることが考えられる (Scheme 4.7)。

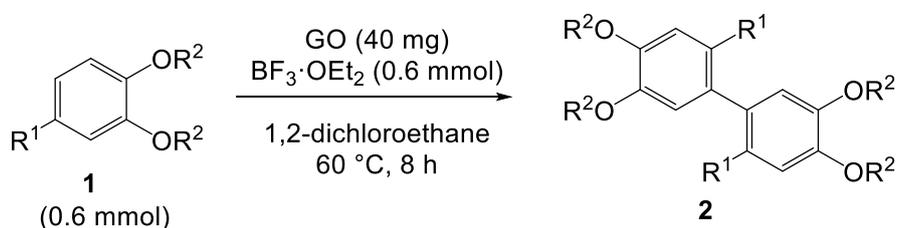


Scheme 4.7 提唱した Scholl 反応のメカニズム

## 第6項 基質検討

次に基質の適応範囲を調査した。フルオロ基、クロロ基、ブロモ基を有する基質を用いた際は、電気陰性度が大きくなるほど収率が低下する傾向がみられた (Table 4.2, Entries 1-3)。また高い酸素含有量の GO を用いた場合は収率が向上する傾向がみられた。かさ高い *t*-ブチル (*t*Bu) 基や強い電子求引性基を有する **1e** や **1f** を用いたところ生成物は確認されなかった (Table 4.2, Entries 4-5)。*n*Bu 基をアルコキシ基として導入したところ 85%の収率で反応が進行した (Table 4.2, Entry 6)。

Table 4.2 置換基効果の検討



| Entry | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup> |               | Yield <sup>b</sup> |                 |
|-------|-----------------|----------------|---------------|--------------------|-----------------|
|       |                 |                |               | GO (O: 41.1 w%)    | GO (O: 50.7 w%) |
| 1     | F               | Me             | ( <b>1b</b> ) | 39                 | 75              |
| 2     | Cl              | Me             | ( <b>1c</b> ) | 81                 | 89              |
| 3     | Br              | Me             | ( <b>1d</b> ) | 87                 | 95              |
| 4     | <i>t</i> Bu     | Me             | ( <b>1e</b> ) | 0                  | 0               |
| 5     | NO <sub>2</sub> | Me             | ( <b>1f</b> ) | 0                  | 0               |
| 6     | Me              | <i>n</i> Bu    | ( <b>1g</b> ) | 85                 | 85              |

a: Reaction condition: **1** (0.6 mmol), GO (40 mg), BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (0.6 mmol), 1,2-dichloroethane (1.0 mL) under Ar atmosphere.

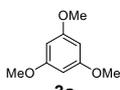
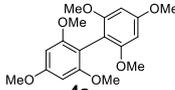
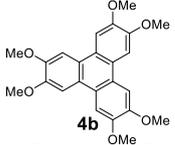
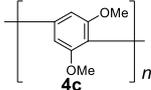
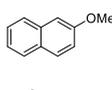
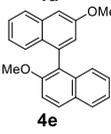
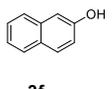
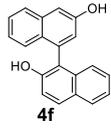
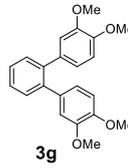
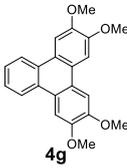
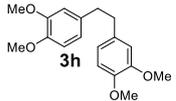
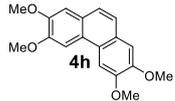
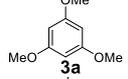
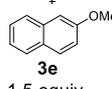
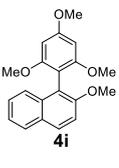
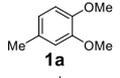
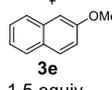
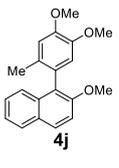
b: Isolated yield.

続いて、種々の芳香族化合物を用いて基質の適応範囲を調べた。1,3,5-トリメトキシベンゼン (**3a**) を用いた場合、中程度の収率で反応は進行した (Table 4.3, Entry 1)。1,2-ジメトキシベンゼン (**3b**) を用いた場合は、3 量化反応の進行が確認できた (Table 4.3, Entry 2)。3b の 2 量化体は生成していないことから、3b のカップリング後のラジカル中間体はラジカル反応を終結せず、さらに 3b とカップリングし、その後に脱水素化による芳香族化反応を起こして 3 量化体 (**4b**) を形成すると考えられる (Scheme 4.8)。1,3-ジメトキシベンゼン (**3c**)、1,4-ジメトキシベンゼン (**3d**) を用いた際はオリゴマー化反応が進行した (Table 4.3, Entry 3, 4)。2-メトキシナフタレン (**3e**)、2-ナフトール (**3f**) では高収率で反応が進行した (Table 4.3, Entries 5, 6)。テルフェニル類縁体 (**3g**) を用いた場合は分子内でのカップリング反応が進行し、分子内環化体を得た (Table 4.3, Entry 7)。1,2-ジアリールエタンを基質とした場合は、分子内カップリング反応に続いて脱水素化による芳香族化反応が進行した **4h** が形成した (Table 4.3, Entry 8)。

本反応系をクロスカップリング反応に応用した。1,3,5-トリメトキシベンゼン (**3a**) と 2-メトキシナフタレン (**3e**) のカップリング反応ではクロスカップリング体 (**4i**) の生成が確認された。3a と 3e それぞれのホモカップリング体は低収率で生成していることが確認された (Table 4.3, Entry 9)。1,2-ジメトキシトルエン (**1a**) と 2-メトキシナフタレン (**3e**) の組み合わせでも同様に反応が進行しクロスカップリング体 (**4j**) が主生成物として得られることが分かった (Table 4.3, Entry 10)。

2 種類の異なる酸素含有量の GO で反応性を比較したところ、GO (O: 41.1 w%) では低収率でしか反応が進行しない一部の基質において GO (O: 50.7 w%) では中程度から良好な収率で反応が進行することが確認された (Table 4.2, Entry 1, Table 4.3, Entries 1,2)。これは高い酸素含有量の GO の方が高い酸化力を持つことを示しているためと考えられるが、基質の種類によっては収率の変化がないものや逆に収率が僅かに低下するもの (Table 4.3, Entries 3,7,9,10) もあり、一概に高い酸素含有量を有する GO が高い反応活性を有するとは言い切れない結果となった。これは GO の基質との親和性や吸着性などの要因も反応の進行に影響を与えるためだと考えられる。

Table 4.3 基質の検討<sup>a</sup>

| Entry          | Substrate   | Product  | Yield (%) <sup>b</sup>   |                 |                 |
|----------------|---|--|--|-----------------|-----------------|
|                |   |  | GO (O: 41.1 w%)  | GO (O: 50.7 w%) |                 |
| 1              | <br><b>3a</b>        | <br><b>4a</b>                 | 42   | 64              |                 |
| 2 <sup>c</sup> | <br><b>3b</b>        | <br><b>4b</b>                 | 39   | 83              |                 |
| 3              | <br><b>3c</b>        | <br><b>4c</b>                 | 48   | 37              |                 |
| 4              | <br><b>3d</b>        | <br><b>4d</b>                 | 58   | 69              |                 |
| 5              | <br><b>3e</b>        | <br><b>4e</b>                 | 95   | 99              |                 |
| 6              | <br><b>3f</b>      | <br><b>4f</b>                | 99   | 99              |                 |
| 7              | <br><b>3g</b>      | <br><b>4g</b>               | 87   | 82              |                 |
| 8              | <br><b>3h</b>      | <br><b>4h</b>               | 87   | 82              |                 |
| 9              | <br><b>3a</b><br>+ | <br><b>3e</b><br>1.5 equiv. | <br><b>4i</b> | 57 <sup>d</sup> | 53 <sup>e</sup> |
| 10             | <br><b>1a</b><br>+ | <br><b>3e</b><br>1.5 equiv. | <br><b>4j</b> | 80 <sup>f</sup> | 72 <sup>g</sup> |

a: Reaction conditions: **1** (0.6 mmol), GO (40 mg), BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (0.6 mmol), 1,2-dichloroethane (1.0 mL) under Ar atmosphere.

b: Isolated yield.

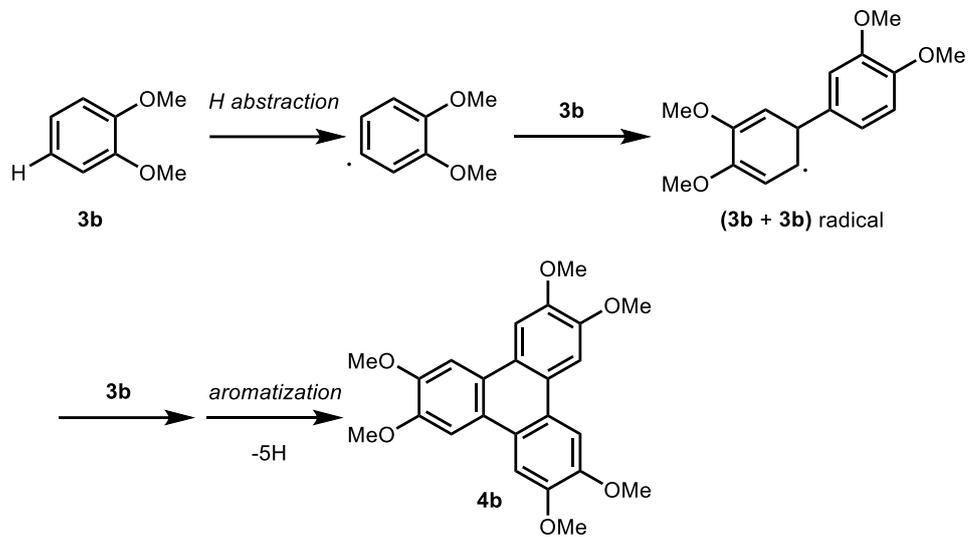
c: Reaction condition: 1,2-dimethoxybenzene (0.6 mmol), GO (100 mg), BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (2.0 mL) under Ar atmosphere, 60 °C, 8 h.

d: Homocoupling product of **3a** and **3e** were produced in 1% and 11% yield.

e: Homocoupling product of **3a** and **3e** were produced in 1% and 6% yield.

f: Homocoupling product of **3a** and **3e** were produced in 19% and 29% yield.

g: Homocoupling product of **1a** and **3e** were produced in 19% and 31% yield.



Scheme 4.8 提唱する **3b** の 3 量化反応のメカニズム

## 第7項 小括

GOを酸化剤としたScholl反応の開発を行った。種々の機器分析を行い反応前後でのGOの構造解析、物質収支を分析した結果、GOの酸素官能基が酸化剤として機能していることを明らかにした。また、超原子価ヨウ素やキノン系酸化剤を使用した場合と異なる反応メカニズムで進行することを提唱し、1原子の酸素が基質から1原子以上の水素を基質から引き抜いていることを明らかにした。機器分析の結果と合わせて考慮するとGOに含まれるエポキシ基が主に活性を有する官能基として働くという考察を得た。また、基質の検討を行った結果、反応はホモカップリング反応に限らず、クロスカップリング反応にも適応できることを見出した。

## 第2節 rGO を触媒としたインドリンの脱水素化反応の開発

### 第1項 背景と目的

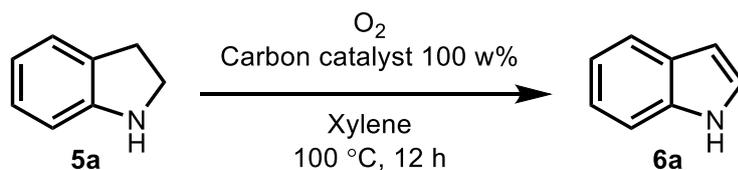
GO が酸化剤として機能することは前節で述べた。この場合、GO 自身の酸素官能基が酸化性の官能基として機能し酸化反応を進行させるため、GO は反応後還元されてしまう。したがって、GO そのものを触媒的酸化反応に応用することは困難だと考えられる。

分子状酸素を酸化剤とした触媒的酸化反応は、化学量論量の金属や有害な試薬の使用を回避することができるため、重要な反応である。近年、炭素材料が分子状酸素を酸化剤とする酸化触媒として機能することが報告されている<sup>45-53</sup>。分子状酸素を酸化剤として用いる場合、その活性種として酸素ラジカル種が想定されるが、これを効率的に形成させ反応に応用するための触媒設計の指針は明らかになっていなかった。そこで、本研究ではどのような炭素材料を調製すれば高活性な酸化触媒を創出できるのか指針を検討した。

## 第2項 反応の条件検討

インドリンの脱水素化反応<sup>54,55</sup>をモデル反応として各炭素材料と生成物の収率を調査した。酸素雰囲気下、酸化性を有さないrGO (O: 12.1 w%)を用いたところ、78%の収率で反応が進行した (Table 4.4, Entry 1)。酸化性を有するGO (O: 50.1 w%)を用いた場合でも60%の収率で反応が進行した (Table 4.4, Entry 2)。また、反応は活性炭を用いた場合でも進行したがrGOを用いた場合に比べて低収率だった (Table 4.4, Entry 3)。同じ炭素材料でもグラファイトを用いた場合や触媒を添加しなかった場合、反応はほとんどあるいは全く進行しなかった (Table 4.4, Entries 4,7)。反応を不活性ガスであるアルゴン中で行ったところrGOでは収率の著しい低下がみられたが、GOでは酸素雰囲気下で反応を行った場合と同程度の収率で反応が進行した (Table 4.4, Entries 5,6)。rGOは分子状酸素を酸化剤とした酸化触媒として働いているのに対し、GOは分子状酸素を酸化剤とせず、自身の酸素官能基を酸化剤として反応を進行させているためだと考えられる。

Table 4.4 インドリンの脱水素化反応の条件検討<sup>a</sup>



| Entry          | Carbon           | Yield (%) <sup>b</sup> |
|----------------|------------------|------------------------|
| 1              | rGO              | 78                     |
| 2              | GO               | 60                     |
| 3              | Activated carbon | 47                     |
| 4              | Graphite         | 2                      |
| 5 <sup>c</sup> | rGO              | 1                      |
| 6 <sup>c</sup> | GO               | 58                     |
| 7              | -                | 0                      |

a: Reaction conditions: indoline (0.3 mmol), carbon catalyst (35.7 mg), xylene (1.0 mL) under O<sub>2</sub> atmosphere, 100 °C, 12 h.

b: GC yield.

c: Ar atmosphere.

### 第3項 再利用性の検討

GO と rGO の反応性の差異を詳細に調査するために再利用性の検討を行った (Figure 4.7)。rGO では2サイクル目に若干の収率の低下が確認されたが、それ以降、収率は維持され再利用が可能であることが確認できた。一方で GO を用いた場合は2サイクル目以降、急激な収率の低下が確認され反応はほとんど進行しなかった。これは GO の酸素官能基が酸化剤として機能しているため、反応後回収される GO には酸素官能基が残存しておらず酸化性を示さないためだと考えられる。

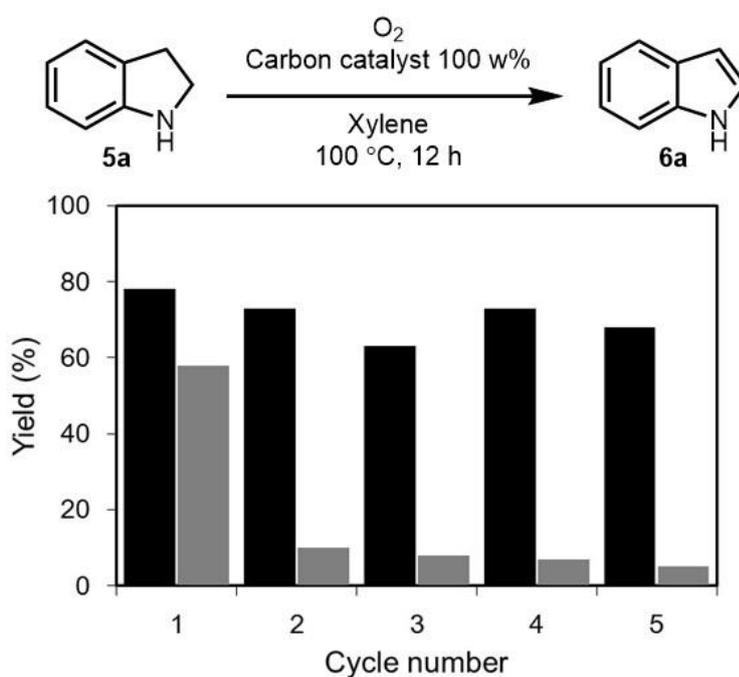


Figure 4.7 再利用の検討 黒色 : rGO, 灰色 : GO

#### 第4項 不純物の反応系への影響調査

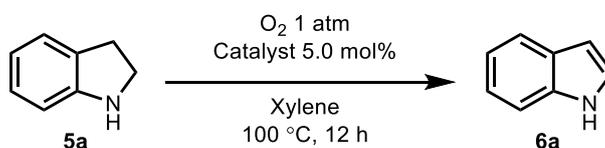
GOは過マンガン酸カリウムと硫酸によりグラファイトを酸化して合成するため、GOやrGOには不純物としてマンガン種や硫酸が混入している可能性が考えられる。これらが本反応に及ぼす影響を調査するにあたり、原子吸光法、CHNS元素分析を用いてrGOあるいはGOに含まれる不純物の定量を行った (Table 4.5)。その結果、MnはGO中に0.5 w%、rGO中に0.1 w%以下の濃度で含まれていることが分かった。また硫酸由来成分 (硫酸あるいは硫酸エステル) はGOで4.8 w%以下、rGOで0.4 w%以下の濃度で含まれていることが分かった。

Table 4.5 GO 中に含まれる Mn や硫酸量

| Carbon | Impurities   |
|--------|--|
| GO     | Mn (<0.5 w%), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> or -SO <sub>3</sub> H (<4.8 w%) |
| rGO    | Mn (<0.1 w%), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> or -SO <sub>3</sub> H (<0.4 w%) |

この結果を基にマンガンや硫酸が本反応の進行を促進するか検討した (Table 4.6)。不純物として含まれる量よりも過剰量 (5.0 mol%) のMnや硫酸を添加し反応を行った。硫酸マンガン、3価あるいは4価の酸化マンガン、硫酸をそれぞれ用いて反応を行ったが収率は3-13%とrGOやGOを用いた時に比べ大幅に収率が低下した。したがって、本反応へのマンガン種や硫酸の寄与は非常に小さく、rGOやGOが反応の触媒あるいは酸化活性種であると考えられる。

Table 4.6 GO 中に含まれる Mn や硫酸濃度



| Entry | Catalyst                       | Yield (%) <sup>a</sup> |
|-------|--------------------------------|------------------------|
| 1     | MnSO <sub>4</sub>              | 3                      |
| 2     | Manganese (IV) oxide           | 12                     |
| 3     | Manganese (III) oxide          | 3                      |
| 4     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 13                     |

<sup>a</sup>: GC yield

## 第5項 反応前後での rGO あるいは GO の構造解析

反応前後の rGO の構造解析を XPS と CHNS 元素分析を用いて行った。

XPS で C 1s 領域を分析したところ、反応前後で得られるスペクトルに変化はなく反応前後で rGO の構造は変化していなかった (Figure 4.8a,b)。一方、GO では XPS において C-O 結合領域の減少が確認された (Figure 4.8c,d)。CHNS 元素分析を行い反応前後での化学組成の変化を調査した (Table 4.7)。rGO は反応前後でその元素組成に変化がなかった。GO の場合は、反応後酸素含有量が減少することが確認された。これは GO の酸素官能基が酸化剤として機能し、反応後これらの酸素官能基が除去されたためと考えられる。また、GO の元素組成において反応後に窒素が検出されているのは、5a が GO 表面に吸着したためと考えられる。

以上の結果から rGO は分子状酸素を活性化させる酸化触媒として機能することが確認された。一方で、GO は自身の酸素官能基を酸化剤として化学量論的な酸化反応を進行させることが分かった。

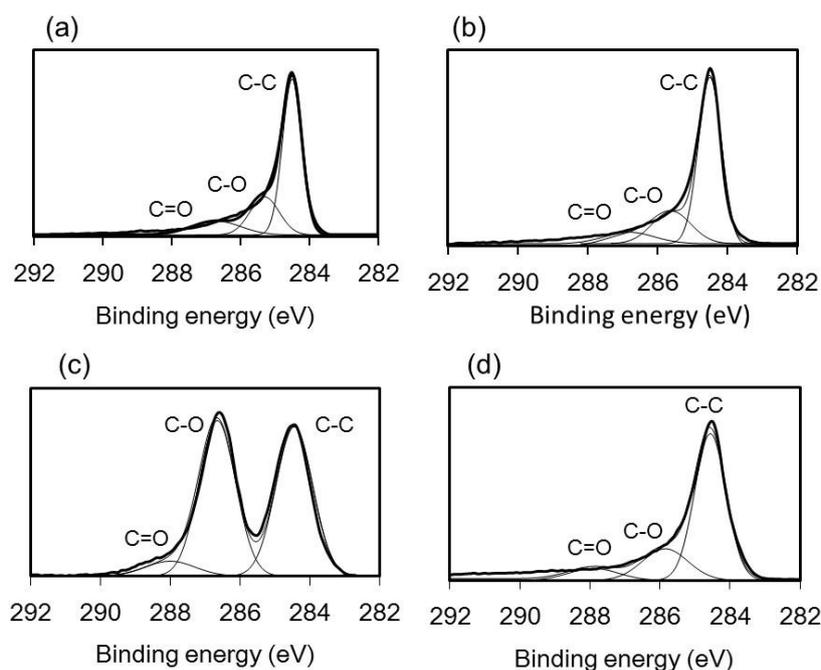


Figure 4.8. XPS (C 1s 領域), rGO: (a) 反応前, (b) 反応後, GO: (c) 反応前, (d) 反応後

Table 4.7 反応前後での rGO, GO の元素組成の変化

| Sample name   | C (w%) | H (w%) | N (w%) | S (w%) | O (w%) |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| rGO           | 84.4   | 1.1    | 2.1    | 0.4    | 12.0   |
| Recovered rGO | 84.1   | 1.2    | 2.3    | 0.2    | 12.2   |
| GO            | 46.0   | 2.4    | N.D.   | 1.6    | 50.1   |
| Recovered GO  | 73.7   | 2.6    | 3.3    | 1.3    | 19.1   |

## 第6項 反応の活性種の捕捉実験

反応系での酸化活性種の同定を 5,5-ジメチル-1-ピロリン N-オキシド (DMPO) を用いて行った<sup>56-60</sup>。実験の方法としてインドリンに各炭素材料を添加し、酸素バブリング処理を行った (Figure 4.9a)。反応後、反応液に DMPO を添加し、上澄み液を ESR にて分析した (Figure 4.9b)。その結果、rGO や活性炭を用いた場合、酸素が 1 電子還元されたスーパーオキシドラジカルの DMPO 付加体 (Figure 4.9c) に対応するシグナル<sup>61,62</sup>が確認された。一方、触媒を添加しない場合や GO を用いた場合ではシグナルが確認されないことから、rGO は分子状酸素を活性化させスーパーオキシドラジカルに変換させる触媒であることが確認された。また、rGO を使用した場合の方が活性炭を使用したときに比べ ESR のシグナル強度が強いことから rGO の方がより効率的に酸素を活性化させていると考えられる。この結果は Table 4.4 で rGO の方が活性炭に比べて高収率で反応が進行した結果と一致している。

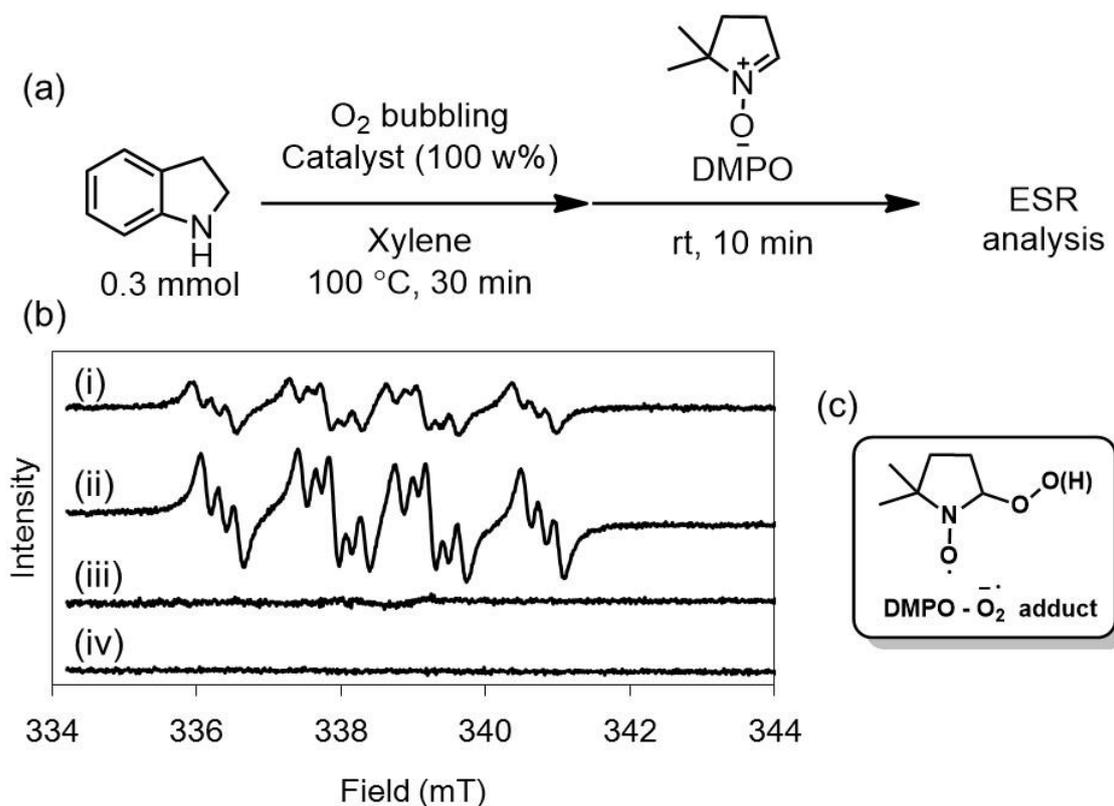


Figure 4.9 (a) ESR 測定試料の調製手順, (b) 反応液の ESR スペクトル (i) 活性炭, (ii) rGO, (iii) GO, (iv) 炭素添加なし, (c) DMPO-スーパーオキシドラジカル付加体の化学構造

## 第7項 各炭素材料の比表面積

比表面積の大きな炭素材料は基質との接触頻度の向上が見込まれるため、高い触媒活性につながると期待される。rGO と活性炭の MB 吸着量を算出し比表面積を見積もったところ、rGO は活性炭に比べて 5 分の 1 程度の比表面積しか有していないことが分かった (Table 4.8)。しかし、実際の触媒活性は rGO の方が活性炭に比べて高く (Table 4.4)、またスーパーオキシドラジカルも効率的に形成させている (Figure 4.9)。

Table 4.8 比表面積の計算

|                  | Amount of adsorbed MB (mg/g) | 比表面積 (m <sup>2</sup> /g) |
|------------------|------------------------------|--------------------------|
| rGO              | 18.6                         | 79                       |
| Activated carbon | 171.3                        | 435                      |

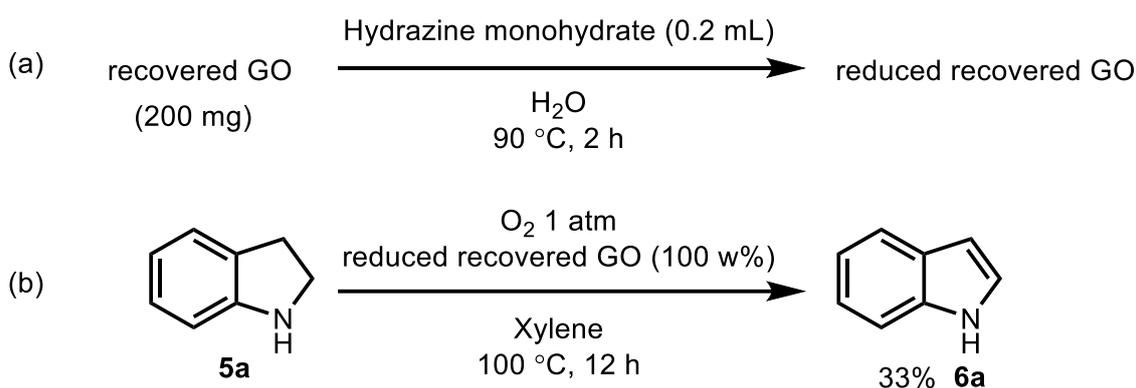
これらの結果から以下のような考察を立てた。活性炭はその細孔構造のため大きな比表面積 (435 m<sup>2</sup>/g) を有するが、基質や酸素の炭素内部までのアクセスが効率的ではなくその比表面積を有効に使用できていない。一方で rGO は第 3 章で述べた通り凝集を起こしており、比表面積は活性炭に比べて小さい。実際に反応に使用される際も rGO は 1 枚の炭素シートではなく、その凝集体として反応溶液に分散する。しかし、その構成単位は炭素シートの 2 次元構造で基質や分子状酸素のアクセスが容易であるため、活性炭に比べ高い触媒活性を示したのではないかと考えられる。

## 第 8 項 酸化的触媒反応の条件

GO を用いてインドリンの脱水素化反応を行った場合、GO は酸化剤として機能しているため還元される。したがって、回収される GO は rGO に変換されており、酸化触媒として機能することが期待できる。しかし、再利用の検討から GO は 2 サイクル目以降活性を失っており、分子状酸素を酸化剤とした触媒として機能していないことが分かっている (Figure 4.7)。反応後に回収した GO と rGO の XPS スペクトル (C 1s) の比較を行ったところ、回収した GO は rGO に比べて 286.4 eV 付近に出現する C-O 結合領域のピーク面積が大きく酸素官能基が rGO に比べて多く残存していることが分かった (Figure 4.8)。また、元素分析でも回収した GO の酸素含有量は 19.1 w% と rGO の酸素含有量 (O: 12.0 w%) よりも高かった (Table 4.7)。このことから、構造中に残存している酸素量が触媒活性に影響するのではないかと考えた。

インドリンの酸化反応後に回収した GO をヒドラジーン-水和物で還元処理し残存していた酸素官能基を除去した (Scheme 4.9a)。これをインドリンの脱水素化反応に触媒として適応したところ 33% の収率で反応が進行した (Scheme 4.9b)。以上の結果から反応後回収される GO は酸化触媒活性をほとんど示さない (収率: 10%) が、これをヒドラジーン-水和物で還元処理することにより、酸化活性を有するようになる。

以上の結果から反応の進行には、還元し酸素含有量を 10 w% 程度まで低下させた rGO の構造が必要であると考察した。

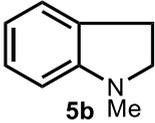
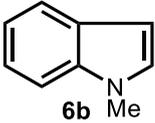
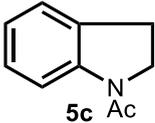
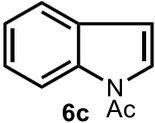
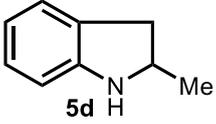
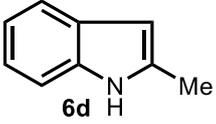
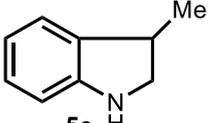
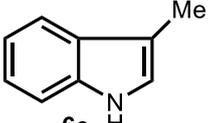
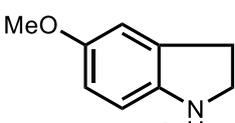
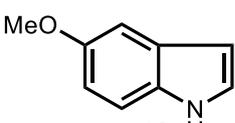
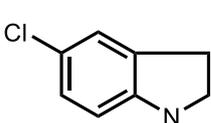
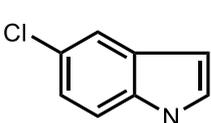
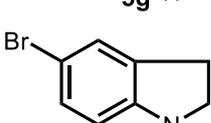
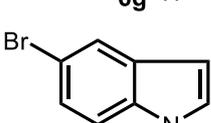
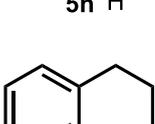
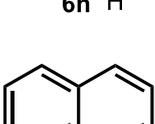
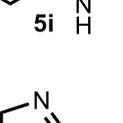
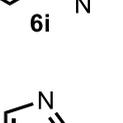


Scheme 4.9 (a) 回収した GO の還元, (b) 還元処理回収 GO を用いたインドリンの酸化的脱水素化反応

## 第9項 基質検討

rGO を酸化触媒として用いた反応系で基質の適応範囲を調査した (Table 4.9)。N位にメチル基を導入した場合、85%の収率で反応が進行したが、N位にアセチル基を導入した場合には反応がほとんど進行せず痕跡量の生成物が確認されるのみだった (Table 4.9, Entries 1,2)。次に反応サイトである C2 位, C3 位にメチル基を導入した場合には収率の低下は確認されず高収率で反応が進行した (Table 4.9, Entries 3,4)。C5 位に電子供与性基であるメトキシ基やハロゲン基であるクロロ基を導入しても中程度の収率で反応は進行した (Table 4.9, Entries 5,6)。一方でブロモ基を導入したときは収率の低下がみられた (Table 4.9, Entry 7)。インドリン骨格のみでなくテトラヒドロキノリン骨格 (**5i**) のやイミダゾリン骨格 (**5j**) の脱水素化に rGO 触媒を応用したところ、74%、58%の収率で脱水素化体を生成した (Table 4.9, Entries 8,9)。

Table 4.9 基質検討

| Entry | Substrate  | Product   | Yield (%) <sup>b</sup> |
|-------|--|---|------------------------|
| 1     | <br><b>5b</b> Me      | <br><b>6b</b> Me      | 85                     |
| 2     | <br><b>5c</b> Ac      | <br><b>6c</b> Ac      | Trace                  |
| 3     | <br><b>5d</b> H Me    | <br><b>6d</b> H Me    | 85                     |
| 4     | <br><b>5e</b> H Me   | <br><b>6e</b> H Me   | 93                     |
| 5     | <br><b>5f</b> H MeO | <br><b>6f</b> H MeO | 66                     |
| 6     | <br><b>5g</b> H Cl  | <br><b>6g</b> H Cl  | 53                     |
| 7     | <br><b>5h</b> H Br  | <br><b>6h</b> H Br  | 33                     |
| 8     | <br><b>5i</b> H     | <br><b>6i</b> N     | 74                     |
| 9     | <br><b>5j</b> Ph    | <br><b>6j</b> Ph    | 58                     |

a: Reaction conditions: substrate (0.3 mmol), carbon catalyst (35.7 mg), xylene (1.0 mL) under O<sub>2</sub> atmosphere, 100 °C, 12 h.

b: Isolated yield

## 第 10 項 反応メカニズムについて

以上の実験から提唱する反応メカニズムを Figure 4.10 に示す。rGO の炭素上に存在する 1 電子が酸素分子に移動し、酸素分子が 1 電子還元されたスーパーオキシドラジカルが形成される。この際に rGO は 1 電子を失い酸化されており、5a の窒素原子上の非共有電子対から 1 電子抜き取りアミンラジカルを形成させる。Table 4.9 においてアセチル基を導入することで反応が進行しないのは窒素上の非共有電子対がアセチル基との共役しているため、このアミンラジカルを形成できないためだと考えられる。形成したアミンラジカルはスーパーオキシドラジカルによって脱水素反応が進行し、インドール体を形成する。

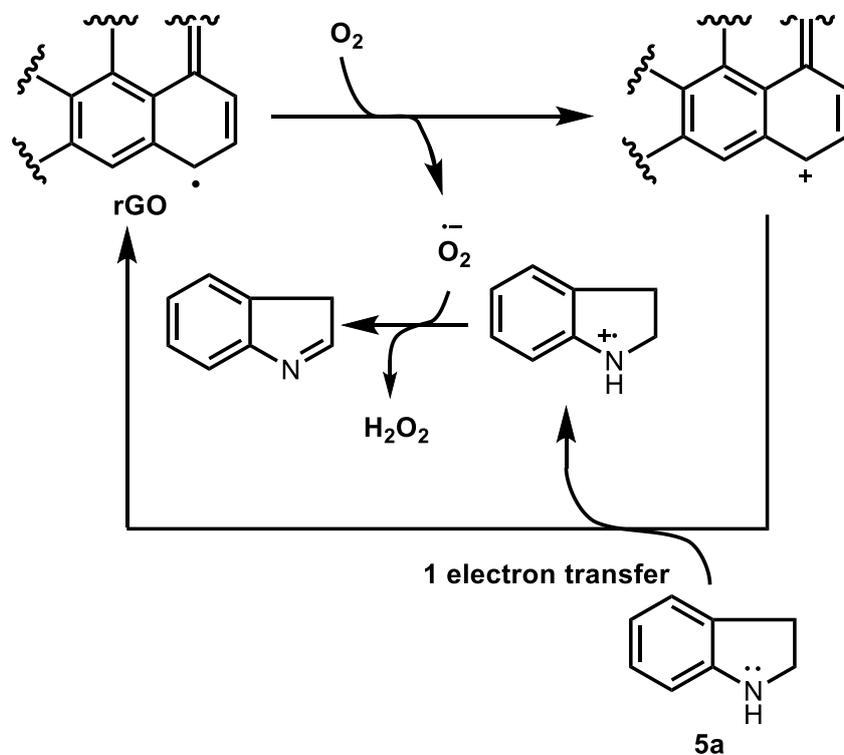


Figure 4.10 提唱した反応メカニズム

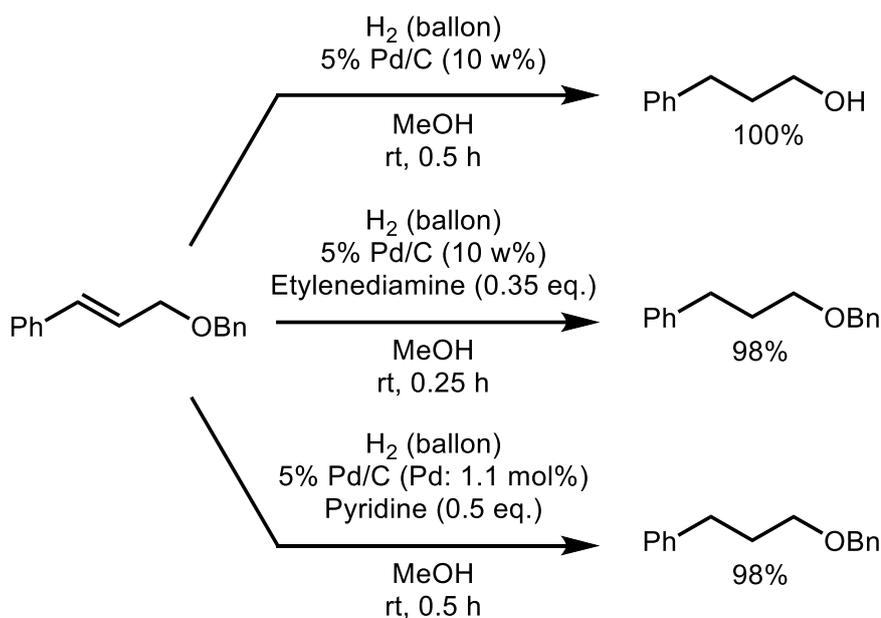
## 第 11 項 小括

rGO が分子状酸素を活性化させ、酸化触媒として機能することを見出し、インドリン類の脱水素化反応に応用した。ESR を用いて酸化活性種の同定を行い、酸素分子が 1 電子還元されたスーパーオキシドラジカルが反応の活性種であることを見出した。また GO もインドリンの脱水素化反応を進行させるが、XPS や元素分析などの機器分析の結果から GO は酸化触媒ではなく、酸化剤として機能していることを明らかにした。

## 第4章第3節 GO, rGO を Pd 粒子担体とした接触水素化反応

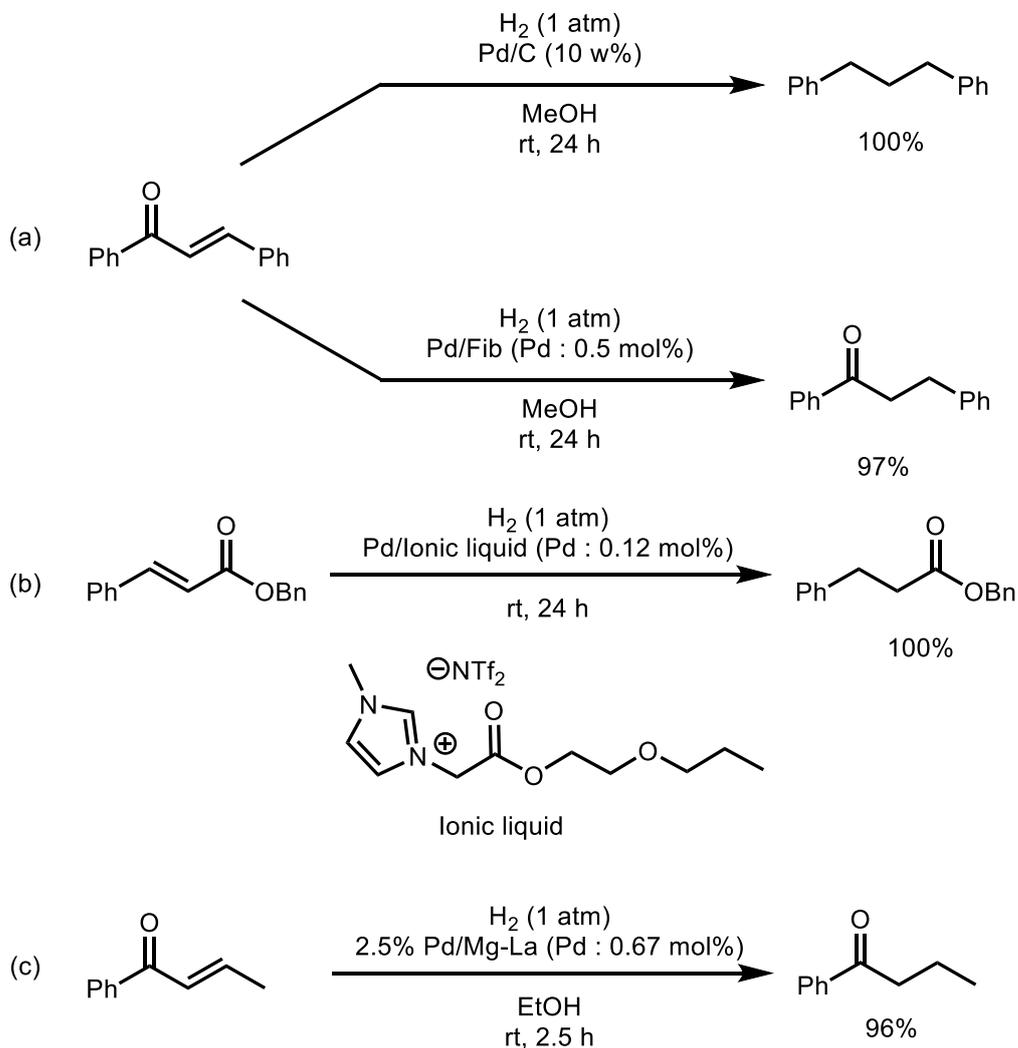
### 第1項 背景と目的

官能基選択性を指向した接触水素化反応は、担持された触媒金属種の反応性を制御することによって達成されている。その手法として、①パラジウムカーボン (Pd/C) といった既存の触媒に配位性分子を添加する、②配位性の触媒担体に金属を固定化するという方法が行われている。これらの手法に共通する点は、触媒活性点近傍の化学状態の制御、言い換えると、触媒の被毒の程度を制御することである。前者の方法では、添加剤としてエチレンジアミン<sup>63</sup>やピリジン<sup>64</sup>、ジフェニルスルフィド<sup>65</sup>などが用いられている。しかし、1 mol%程度の Pd を必要とする、添加剤の量が多いと触媒活性が低下するという問題点がある (Scheme 4.10)。



Scheme 4.10 添加剤による Pd/C の反応性の制御

後者の方法では、触媒活性の低下が少なく反応の再現性が高いことや、担体との相互作用によって反応性を直接制御しているため繰り返し利用しても活性が低下しにくいといったメリットがある。触媒の担体としては繊維状タンパク質のフィブロイン (Fib)<sup>66</sup>、Mg-La 混合酸化物<sup>67</sup>などの金属酸化物、イオン液体<sup>68</sup>などが報告されている。しかしデメリットとして目的の反応に応じた担体の選択が困難である点や、金属と担体の複合化が容易でないという点がある (Scheme 4.11)。



Scheme 4.11 触媒担体による反応性の制御 (a) Pd/Fib と Pd/C の反応性の比較, (b) Pd/イオン液体複合体系, (c) Pd/金属酸化物複合体系による官能基選択性の発現

著者らは 2013 年に GO に Pd を担持した Pd/GO 触媒を開発し、これが  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物のオレフィン部位選択的水素化反応に有効であることを報告している<sup>69</sup>。しかし当時は、オレフィンの水素化しか行うことができず、還元される官能基を変えることができなかった。

GO は還元処理を行うことで酸素官能基を除去でき、rGO が得られる。著者らは 2015 年に酸化グラフェンの酸素官能基の量を変化させることで、比表面積や電気特性などを制御可能であることを報告した<sup>70</sup>。これは、担持されている Pd の反応性が担体と触媒金属間の相互作用により減弱されていることに起因する。すなわち GO 上に安定な反応性に乏しい Pd 粒子が形成されていることに起因す

る。したがって、より反応性に富んだ触媒を構築するには、触媒金属と担体間の相互作用を弱くする、つまり担体側の酸素官能基量を減少させる必要がある。第3章で述べた酸素含有量を制御したGOの合成方法を参考に、触媒担体として用いるGOの酸素含有量を変えてPd/GO複合体を調製し、その酸素含有量が触媒活性に及ぼす影響について調査した。

## 第2項 触媒の調製と構造解析

酸素含有量が約 50 w% の GO および約 10 w% の rGO を 50% エタノール水溶液に分散させ、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  を各担体に対して 1.0 w% 分添加し 1 h 攪拌し Pd を担体に吸着させた。遠心分離を行い、上澄み液を除去し 50% エタノール水溶液に再分散させた。この複合体をそれぞれ Pd(II)/GO, Pd(II)/rGO と呼称する。調製した各複合体を 30 min, 水素バブリング処理し Pd を還元し, Pd ナノ粒子を形成させた。調製した触媒をそれぞれ Pd(0)/GO, Pd(0)/rGO と呼称する。Pd の担持量を原子吸光法により算出したところ, Pd(0)/GO は 0.97 w%, Pd(0)/rGO は 0.99 w% の割合で Pd が担持されていることが確認された。

まず, 調製した触媒の Pd の粒径を測定した (Figure 4.11)。Pd(0)/GO の Pd 粒径は約 2-15 nm とサイズ分布が広いのに対し, Pd(0)/rGO は 2-6 nm とサイズ分布が狭くサイズの整った Pd 粒子が形成されていることが確認できた。また, Pd の平均粒径は Pd(0)/rGO の方が Pd(0)/GO に比べて僅かに小さかった。

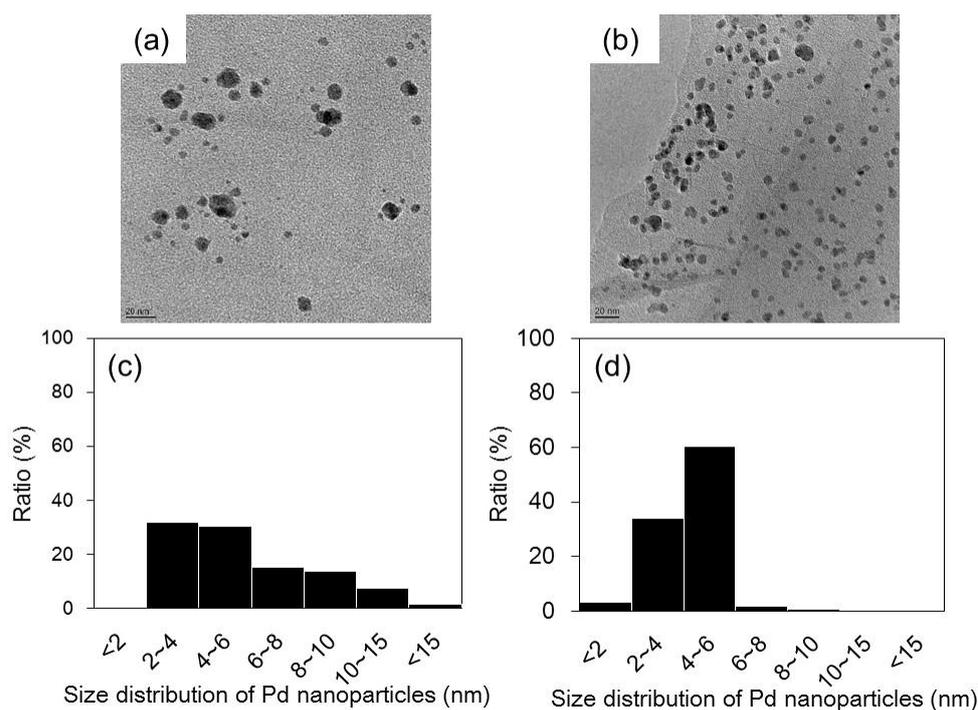


Figure 4.11 TEM 写真 (a) Pd(0)/GO, (b) Pd(0)/rGO, Pd 粒子のサイズ分布, (c) Pd(0)/GO, (d) Pd(0)/rGO

XPS で C1s 領域を分析し、担体の構造変化を確認した (Figure 4.12)。その結果、Pd(0)/GO は 286.4 eV, 288.8 eV 付近の C-O 結合領域, C=O 結合領域のピーク面積は水素処理前後で変化していないことから, 30 min の水素処理では GO は還元されていないことが分かった。一方で, Pd(0)/rGO は 284.5 eV 付近の C-C 結合由来のピークが主であり, 286.4 eV, 288.8 eV 付近に出現する C-O 結合, C=O 結合に由来するピークはほとんど確認できなかった。

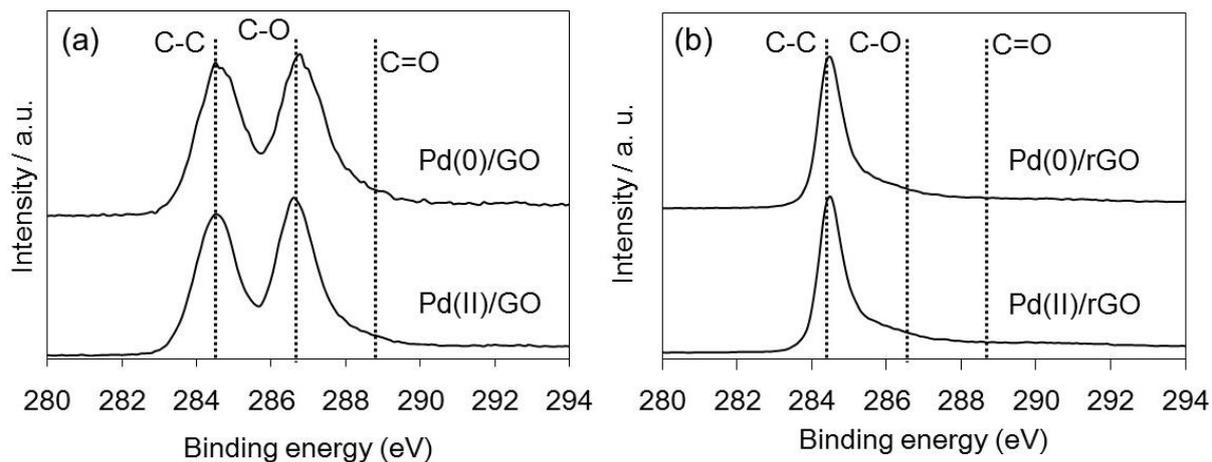


Figure 4.12 各触媒の XPS C1s 領域 水素バブリング前後での担体の構造変化  
(a) Pd/GO, (b) Pd/rGO

### 第3項 担持された Pd の反応性の評価

官能基選択的な接触水素化反応は担持金属種を適度に被毒させ、触媒金属の反応性を低下させることによって行われている。言い換えると、被毒によって安定な金属粒子を形成させ、反応性を適度に低下させている。Pd/GO ではこれまでに著者らが報告した通り、反応性が低く安定な Pd 粒子が形成されていると想定される。一方で Pd/rGO では Pd 粒子が被毒による安定化を受けにくいため、反応性に富んだ Pd 粒子が形成されていると考えられる。安定な Pd 粒子は価数変動が乏しく、逆に活性な Pd 粒子は大きな価数変動を起こすと考えられる。これらの Pd の反応性の差異を確認するために Pd/GO, Pd/rGO の水素および酸素ガスとの酸化還元反応の応答性、すなわち Pd 粒子の価数変化の程度を Pd の反応性の指標とすることを計画した。分析にあたり Pd の標準試料 (Pd メタル, PdO) の XAFS 測定を行った (Figure 4.13a)。XANES 領域を解析すると、Pd メタルの吸収端位置は PdO に比べ低エネルギー側に出現した。Normalized absorption が 0.5 の時の Photon energy (eV) と Pd の価数の関係から検量線を作成し、これを基に Pd の価数変化を分析した (Figure 4.13b)。

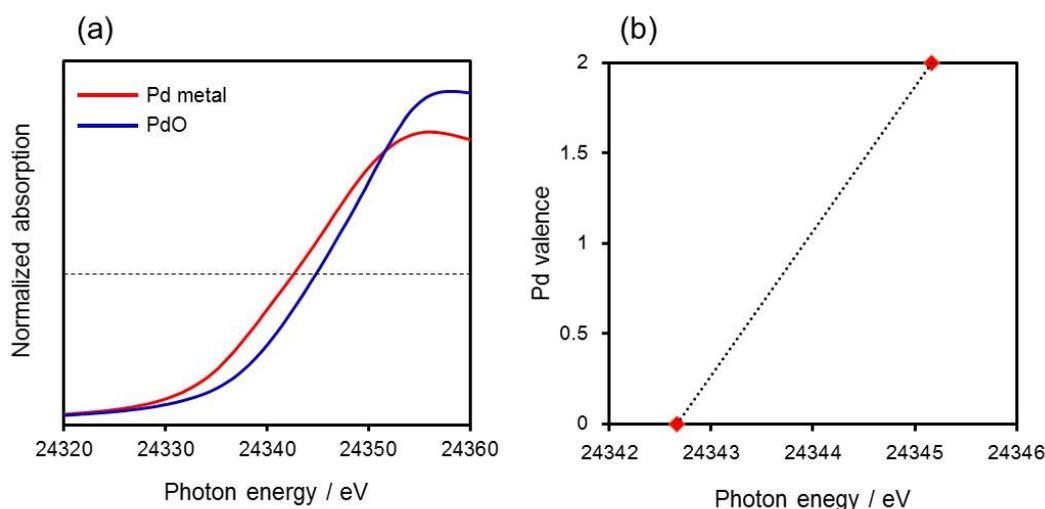


Figure 4.13 Pd の標準試料の (a) XANES スペクトル (赤) Pd メタル, (青) PdO, Figure 中の破線は Normalized absorption = 0.5 のライン, (b) Pd 価数と吸収端エネルギー (Normalized absorption = 0.5) の関係

Pd/GO あるいは Pd/rGO の分散液に対して、水素あるいは酸素ガスを順次バブリングさせ XANES 測定を時間経過ごとに行い、Pd の平均価数の変化を Figure 4.13 b から解析した。バブリングガスは Figure 4.14a に示した順に時間経過ごとに切り替えた。水素と酸素が混在することを防ぐため、水素、酸素ガス処理後に窒素ガスでバブリングを行っている。

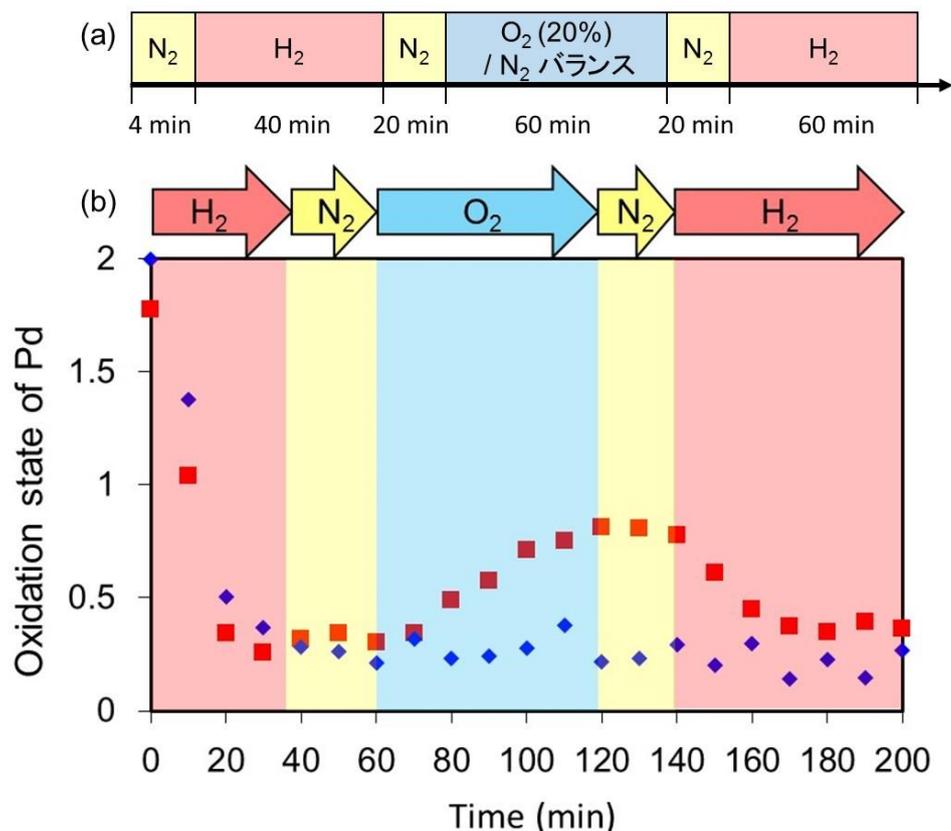


Figure 4.14 (a) ガスバブリングの切り替えと処理時間について、(b) 還元，酸化雰囲気下における GO (◆) あるいは rGO (■) に担持された Pd の価数応答性

測定結果を Figure 4.14b に示す。Pd/GO, Pd/rGO において反応前の Pd は平均価数が 2.0 および 1.8 価で存在している。水素処理することで Pd は徐々に還元され、0 価の Pd メタルとなる。次に水素を窒素で置換し、酸素ガスで処理することにより Pd の雰囲気応答性を調査した。Pd/GO は酸素処理しても Pd はメタル状態を維持し価数に変動はなかったが、Pd/rGO は徐々に酸化が進行し Pd の平均価数は 0.8 価まで上昇した。続いて酸素を窒素で置換し、再度水素処理することで、Pd/rGO の Pd は再度還元され、メタル状態に戻った。

以上の結果から、rGO に担持された Pd は周囲の雰囲気に応じて価数を変動できる。一方で GO に担持された Pd は一旦メタルが形成されてしまうと酸素ガスとの反応性が低下し価数の変動が乏しくなる。これは形成された Pd 粒子が GO の酸素官能基による配位効果を受け安定化し、酸素ガスとの反応が抑制された結果と考えられる。

以上の結果から、Pd/GO と Pd/rGO とでは、酸素や水素との反応性が異なるこ

とが示唆された。まず、Pd の価数挙動の差異が触媒反応に及ぼす影響を酸素を酸化剤としたベンジルアルコールのベンズアルデヒドへの酸化反応を用いて調査した (Figure 4.15)。Pd による酸化反応の活性種は 2 価の Pd であるため、反応が進行するためには Pd(0)/GO, Pd(0)/rGO に担持された Pd は酸素によって酸化される必要がある。反応を行った結果、酸素によって Pd が酸化されやすい Pd/rGO 触媒は酸化を受けにくい Pd/GO 触媒に比べて高い収率でベンズアルデヒドが得られた。以上の結果から Pd(0)/rGO は Pd(0)/GO に比べて反応性に富んだ Pd 粒子が形成されていることが確認された。

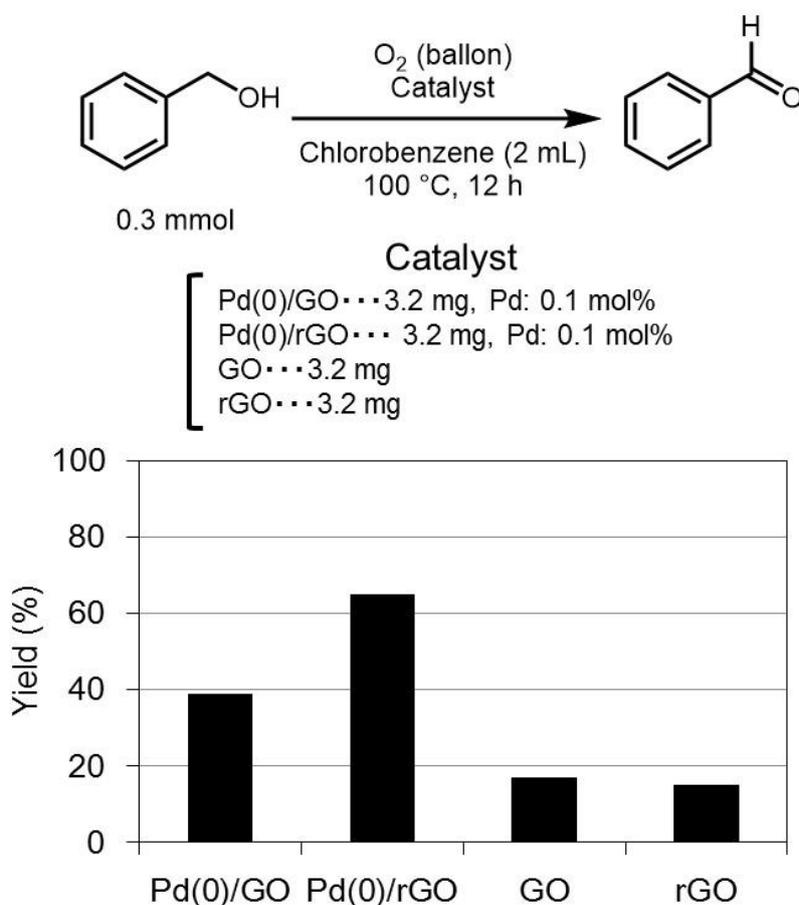


Figure 4.15 各触媒のベンジルアルコールのベンズアルデヒドへの酸化反応活性の比較

#### 第4項 Pd(0)/GO, Pd(0)/rGO の接触水素化反応への応用

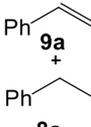
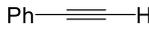
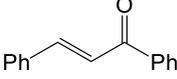
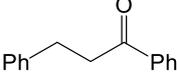
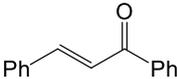
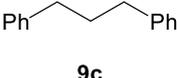
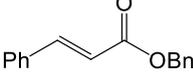
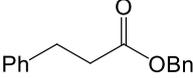
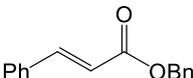
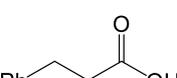
Pd(0)/GO および Pd(0)/rGO の活性を接触水素化反応において比較した。エチルベンゼンを基質として用いた場合、Pd/GO 触媒では 1 h で反応が完了したのに対し、Pd/rGO ではスチレンが残留しエチルベンゼンの生成は 17% に留まった (Table 4.10, Entries 1, 2)。反応時間を長くすることでエチルベンゼンが定量的に得られる (Table 4.10, Entry 3)。ニトロベンゼンでも同様に Pd/GO 触媒の方が Pd/rGO 触媒に比べて活性が高く、Pd(0)/rGO は反応の完了に 2 h を要した (Table 4.10, Entries 4-6)。以上の結果から触媒の活性は Pd(0)/GO の方が Pd(0)/rGO に比べて高いことが分かった。この反応活性の違いは担体の比表面積に起因するものと考えられる。第3章の結果から rGO は 80 m<sup>2</sup>/g 程度の比表面積しか有していないのに対し、GO は 900 m<sup>2</sup>/g 程度の比表面積を有している。したがって Pd(0)/GO の方が、触媒金属と基質との接触頻度が向上するため、アルキンやニトロ基などの還元反応を受けやすい官能基の水素化反応は効率的に進行し高い活性を示したと考えられる。

カルコンはオレフィンとカルボニル基を有しており接触水素化反応における触媒の官能基選択性の調査によく用いられる。XAFS の実験で Pd(0)/GO は酸化的環境への応答性が低く安定な Pd メタルが形成されているため、基質の官能基選択性が高いことが予想される。一方で Pd(0)/rGO は周囲の雰囲気への応答性が高く基質との反応が容易であるため、官能基選択性が低いと予想される。

Pd(0)/GO を用いた時は予想通りカルコンのオレフィンが水素化され、カルボニル基が反応することはなかった (Table 4.10, Entry 7)。一方で Pd(0)/rGO を用いた場合はオレフィンのみでなく、カルボニル基やそれから派生するヒドロキシ基も還元しアルカン体が得られた (Table 4.10, Entry 8)。次にオレフィンの他にベンジルエステルを有する **7d** を用いたところ、Pd(0)/GO ではオレフィン選択的に水素化反応が進行し **8d** が形成したのに対し、Pd(0)/rGO はオレフィンの還元と脱ベンジル化反応が進行し **9d** が得られた。

以上より、担体として用いる GO の酸素官能基の量を変えるだけで、Pd/GO 触媒の反応性や官能基選択性を変えることができることが分かった。

Table 4.10 Pd(0)/GO 及び Pd(0)/rGO による接触水素化反応

| Entry | Substrate  | Catalyst              | Time (h) | Product   | Yield (%)                          |
|-------|--|-----------------------|----------|---|------------------------------------|
| 1     | <br><b>7a</b>   | Pd/GO (Pd: 0.1 mol%)  | 1        | <br><b>8a</b>              | 99 <sup>b</sup>                    |
| 2     | <br><b>7a</b>   | Pd/rGO (Pd: 0.1 mol%) | 1        | <br><b>9a</b><br><b>8a</b> | 82 <sup>b</sup><br>17 <sup>b</sup> |
| 3     | <br><b>7a</b>   | Pd/rGO (Pd: 0.1 mol%) | 2        | <br><b>8a</b>              | 99 <sup>b</sup>                    |
| 4     | <br><b>7b</b>   | Pd/GO (Pd: 0.1 mol%)  | 1        | <br><b>8b</b>              | 99 <sup>b</sup>                    |
| 5     | <br><b>7b</b>   | Pd/rGO (Pd: 0.1 mol%) | 1        | <br><b>8b</b>              | 63 <sup>b</sup>                    |
| 6     | <br><b>7b</b>  | Pd/rGO (Pd: 0.1 mol%) | 2        | <br><b>8b</b>             | 99 <sup>b</sup>                    |
| 7     | <br><b>7c</b> | Pd/GO (Pd: 0.1 mol%)  | 24       | <br><b>8c</b>            | 99 <sup>c</sup>                    |
| 8     | <br><b>7c</b> | Pd/rGO (Pd: 0.1 mol%) | 24       | <br><b>9c</b>            | 97 <sup>c</sup>                    |
| 9     | <br><b>7d</b> | Pd/GO (Pd: 0.1 mol%)  | 24       | <br><b>8d</b>            | 91 <sup>c</sup>                    |
| 10    | <br><b>7d</b> | Pd/rGO (Pd: 0.1 mol%) | 24       | <br><b>9d</b>            | 98 <sup>c</sup>                    |

<sup>a</sup>: Reaction conditions; Substrate (0.3 mmol) and catalyst (Pd: 0.1 mol%) were stirred in EtOH (4.2 mL) at rt under H<sub>2</sub> atmosphere (balloon).

<sup>b</sup>: GC yield

<sup>c</sup>: isolated yield.

## 第5項 小括

GO の酸素官能基量 (酸素量) を変化させ、これを触媒金属の担体として応用することで金属-担体間の相互作用を制御でき、担持金属の反応性を制御できることを見出した。高度に酸化された GO を Pd の担体とした場合、接触水素化反応における官能基選択性が発現する。一方で酸素官能基を除去した rGO を担体とすることで、反応性に富んだ触媒を創出できることを見出した。

#### 第 4 節 引用文献

1. F. Kakiuchi and N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, *345*, 1077–1101.
2. K. Godula and D. Sames, *Science*, **2006**, *312*, 67–72.
3. J. A. Labinger and J. E. Bercaw, *Nature*, **2002**, *417*, 507–514.
4. A. E. Shilov and G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2879–2932.
5. A. A. O. Sarhan and C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2730–2744.
6. S. R. Waldvogel and S. Trosien, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 9109–9119.
7. J. L. Ormsby, T. D. Black, C. L. Hilton and B. B. T. King, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 11370–11378.
8. S. Trosien, P. Böttger and S. R. Waldvogel, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 402–405.
9. C-J. Li, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 335–344.
10. T. Satoh and M. Miura, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 11212–11222.
11. X. Chen, K. M. Engle, D-H. Wang and J-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5094–5115.
12. D. A. Colby, A. S. Tsai, R. G. Bergman and J. A. Ellman, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 814–825.
13. T. Dohi, N. Washimi, T. Kamitanaka, K. Fukushima and Y. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6142–6146.
14. T. Dohi, M. Ito, I. Itani, N. Yamaoka, K. Morimoto, H. Fujioka and Y. Kita, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 6208–6211.
15. K. Morimoto, T. Nakae, N. Yamaoka, T. Dohi and Y. Kita, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, *31*, 6326–6334.
16. K. Hackelöer, G. Schnakenburg and S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, *31*, 6314–6319.
17. S. Velusamy and T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 8955–8957.
18. G. V. Shustov and A. Rauk, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 5413–5422.
19. L. Zhai, R. Shukla and R. Rathore, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 3474–3477.
20. L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige and R. Rathore, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 4748–4760.
21. X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey and H. Zhang, *Small*, **2011**, *7*, 1876–1902.
22. S. Pei and H-M. Cheng, *Carbon*, **2012**, *50*, 3210–3228.
23. C. K. Chua and M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 291–312.
24. C. Su and K. P. Loh, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 2275–2285.
25. D. Haag and H. H. Kung, *Top Catal.*, **2014**, *57*, 762–773.

26. H. Wang and Y. H. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, *50*, 6132–6137.
27. H. Wang and Y. H. Hu, *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, *391*, 21–27.
28. H. Wang, S. C. Leonard and Y. H. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, *51*, 10613–10620.
29. D. R. Dreyer, H-P. Jia and C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6813–6816.
30. H-P. Jia, D. R. Dreyer and C. W. Bielawski, *Adv. Synth. Catal.*, **2011**, *353*, 528–532.
31. H. Huang, J. Huang, Y-M. Liu, H-Y. He, Y. Cao and K-N. Fan, *Green Chem.*, **2012**, *14*, 930–934.
32. H-P. Jia, D. R. Dreyer and C. W. Bielawski, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 4431–4434.
33. B. C. Brodie, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **1859**, *149*, 249–259.
34. C. Petit, M. Seredych and T. Bandosz, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 9176–9185.
35. C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L. J. Romasanta, R. Verdejo, M. A. López-Manchado and R. Menéndez, *Carbon*, **2013**, *65*, 156–164.
36. I. Rodriguez-Pastor, G. Ramos-Fernandez, H. Varela-Rizo, M. Terrones and I. Martin-Gullon, *Carbon*, **2015**, *84*, 299–309.
37. L. B. Casabianca, M. A. Shaibat, W. W. Cai, S. Park, R. Piner, R. S. Ruoff and Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5672–5676.
38. W. Cai, R. D. Piner, F. J. Stadermann, S. Park, M. A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S. J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen and R. S. Ruof, *Science*, **2008**, *321*, 1815–1817.
39. T. Taniguchi, S. Kurihara, H. Tateishi, K. Hatakeyama, M. Koinuma, H. Yokoi, M. Hara, H. Ishikawa and Y. Matsumoto, *Carbon*, **2015**, *84*, 560–566.
40. K. Hatakeyama, M. R. Karim, C. Ogata, H. Tateishi, A. Funatsu, T. Taniguchi, M. Koinuma, S. Hayami and Y. Matsumoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 6997–7000.
41. L. Yang, R. Zhang, B. Liu, J. Wang, S. Wang, M. Y. Han and Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 10109-10113.
42. M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön and D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 9900–9930.
43. B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek and L. M. Gortari, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 2279–2288.
44. H. Hashimoto, G. Anilkumar, H. Tohma and Y. Kita, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 5377–5383.
45. E. K. Rideal and W. M. Wright, *J. Chem. Soc.*, **1925**, *127*, 1347-1357.

46. Y. Ohkatsu, Y. Yamazaki, K. Nagahara and T. Osa, *J. JAPAN Petrol. Inst.*, **1979**, *22*, 129-135.
47. Y. Ohkatsu, Y. Yamazaki and T. Osa, *J. JAPAN Petrol. Inst.*, **1979**, *22*, 164-169.
48. S. Nishida and M. Hayashi, *Synlett*, **2012**, *23*, 1683-1685.
49. C. Su and K. P. Loh, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 2275-2285.
50. D. Haag and H. H. Kung, *Top Catal.*, **2014**, *57*, 762-773.
51. D. R. Dreyer, H. P. Jia and C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6813-6816.
52. H. Huang, J. Huang, Y. M. Liu, H. Y. He, Y. Cao and K. N. Fan, *Green Chem.*, **2012**, *14*, 930-934.
53. L. S. Bai, X. M. Gao, X. Zhang, F. F. Sun and N. Ma, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*, 4545-4548.
54. Y. Nomura, Y. Kawashita and M. Hayashi, *Heterocycles*, **2007**, *74*, 629-635.
55. Y. Kawashita and M. Hayashi, *Molecules*, **2009**, *14*, 3073-3090.
56. S. Dikalov, J. Jiang and R. P. Mason, *Free Radic. Res.*, **2005**, *39*, 825-836.
57. I. Yamazaki and L. H. Piette, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7588-7593.
58. P. Riesz and T. Kondo, *Free Radic. Biol. Med.*, **1992**, *13*, 247-270.
59. S. D. Aust, L. A. Morehouse and C. E. Thomas, *Free Radic. Biol. Med.*, **1985**, *1*, 3-25.
60. R. V. Lloyd, P. M. Hanna and R. P. Mason, *Free Radic. Bio. Med.* **1997**, *22*, 885-888.
61. G. M. Rosen and B. A. Freeman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1984**, *81*, 7269-7273.
62. C. Zhang and N. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *132*, 28-29.
63. H. Sajiki, K. Hattori and K. Hirota, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 7990-7992.
64. H. Sajiki, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 3465-3468.
65. A. Mori, T. Mizusaki, Y. Miyakawa, E., Ohashi, T. Haga, T. Maegawa, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 11925-11932.
66. T. Ikawa, H. Sajiki, K. Hirota, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 2217-2231.
67. M. L. Kantam, R. Kishore, J. Yadav, M. Sudhakar, A. Venugopal, *Adv. Synth., Catal.*, **2012**, *354*, 663-669.
68. S. Morrissey, I. Beadham, N. Gathergood, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 466-474.
69. N. Morimoto, S. Yamamoto, Y. Takeuchi and Y. Nishina, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 15608-15612.
70. N. Morimoto, T. Kubo and Y. Nishina, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 21715.

## 第5章 研究の総括と今後の展望について

本論文の前半では、GOを実社会で使用するために必要な事項を念頭に置いて研究を行った結果をまとめた。例えば、解明したGOの合成メカニズム(第2章)は学術的価値の創出に留まらない。GOの合成は爆発の危険を伴うが、合成中にどのような反応が起こり爆発性の7価マンガンを消費されていくか把握することで、GO合成における実験者の理解の向上と危険性の察知につながった。また、適切な反応条件を見出したことで大スケール(グラファイト:500g, 過マンガン酸カリウム:1.5kg, 硫酸:12.5L)での合成にも応用でき、ラボスケールとしては世界最高規模での合成を達成した<sup>1</sup>。フロー系でのGO合成は反応系の温度制御が実現できるため、安全かつ大スケールでのGO合成につながる。現段階ではグラムスケールの合成に限られているものの、高出力な送液ポンプや径の大きなチューブを用いることでキロスケール/dayでの合成が見込める。本研究は産業規模でのGO生産に向けた革新的な基盤になると確信している。

GOの酸素含有量制御方法の確立と各物性の評価(第3章)は、多様化しているGOのアプリケーション開発に対し、それぞれに応じた最適なGOを提供するための指針となる。GOのアプリケーションは化学、電子デバイス分野に限らず、医療応用も期待されている。FanらはGOの抗菌性に着眼しGO-紙複合体を作成し、これが絆創膏として応用できる可能性を示している<sup>2</sup>。宮治らはGOと医療用コラーゲンスポンジを複合化したGOスキャホールドがコラーゲンスポンジよりも高い圧縮強度、コラーゲナーゼ耐性、カルシウム吸着量、タンパク吸着量、細胞増殖促進効果が確認されたことを報告している<sup>3</sup>。この知見に基づき骨新生評価を行ったところ、イヌ抜歯窩ではGOスキャホールド埋入でコントロールに比べ約12倍の骨新生が認められ、骨補填剤として有効に機能したことを報告している。GOの付着量によっては生体適合性の低下が認められ、生体内で異物として認識される所見が確認されている。またGOの吸着特性に着目したドラッグデリバリーへの応用も盛んに研究されている<sup>4</sup>。本研究において著者はGOの酸素含有量や積層構造に着目して構造制御を行ってきたが、医療分野への応用を指向する場合はこれらの他にGOのサイズの制御が重要になると考えている。GOのサイズは数nm~50 $\mu$ m程度と多様であるが、生体膜への透過性や刺突性などはサイズに応じて変化することが予想される。GOのサイズの制御法として超音波処理法が報告されており、これによりGOのサイズを数 $\mu$ m程度まで断片化することが知られている<sup>5</sup>。しかし第1章で述べたような酸化デブリのような小さな成分も残留することが予想されるため、サイズを整える技術というよりもサイズ毎に分離する技術の確立が望まれる。

本論文の後半はGO類の有機化学への応用可能性を3節に分類して探索した。

これまでに報告されている GO を用いた有機化学反応の多くは酸化反応あるいは固体酸反応である<sup>6</sup>。酸化反応の場合は GO 自身が酸化剤として働くため反応後回収される GO は酸化活性を有しておらず再利用することができない。また、固体酸としての使用する場合、活性サイトは硫酸エステル構造<sup>7</sup>が想定されており、これは反応系中で容易に加溶媒分解されるため、再利用は困難である。したがって、現時点で GO の触媒として有用性や応用可能性が見込めない以上、GO でしか達成できない独自の反応を開発することが有機化学分野での応用可能性を示すうえで重要である。著者らが開発した Scholl 反応は既知の反応であり、超原子価ヨウ素、キノン類などの既存の酸化剤を用いることでも進行する。しかし、反応のメカニズムは一般に知られている芳香環の 1 電子酸化メカニズムとは異なる水素引き抜き型のメカニズムで反応が進行していることが提唱できた。これは他の酸化剤では達成できない新規現象であり、これを基にした GO にしか達成しえない反応の開発が期待できる。

一方で rGO は分子状酸素を酸化剤として触媒として機能するため、メタルフリーな反応系としてグリーンケミストリーの観点から有用である。既存の炭素材料である活性炭に比べて高い活性を示すことが示されたが、コストや入手容易さではやはり活性炭の方が勝っている。現在著者らの研究グループは rGO の化学修飾に着目して研究を行っている。通常、rGO の基底面は反応性に乏しいが、エッジは反応性に富んでおり、このエッジに位置する炭素を標的としたスルホン化が可能であることを見出している。これにより、酸触媒、酸化触媒としての機能を併せ持つ 2 機能性炭素触媒の創出による高付加価値化が達成されている。こうした有機修飾技術は反応性の高いエッジを多く有する rGO に限定されており、エッジをほとんど有さない活性炭では成し得ない。このように新規触媒機能の付加により、新たな反応活性を発現させることが可能である点に rGO の優位性がある。

担体としての応用可能性について、GO でしか成し得ない反応や触媒設計の概念創出を目標に研究を開始した。GO の酸素官能基による配位効果に着目し、担持した Pd 粒子の反応性の差異を評価した。その結果、Pd 粒子の反応性は担体である GO の酸素官能基の量によって変化することを見出した。これを接触水素化反応に応用することで、Pd 粒子の反応性 (化学選択性) を制御し得る触媒設計を行うことができた。

## 引用文献

1. 岡山大学プレスリリース  
[http://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release\\_id316.html](http://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release_id316.html)
2. W. Hu, C. Peng, W. Luo, M. Luo, X. Li, D. Li, Q. Huang and C. Fan, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 4317–4323.
3. E. Nishida, H. Miyaji, H. Takita, I. Kanayama, M. Tsuji, T. Akasaka, T. Sugaya, R. Sakagami and M. Kawanami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**, *53*, 1-7.
4. J. Liu, L. Cui and D. Losic, *Acta Biomaterialia*, **2013**, *9*, 9243-5257.
5. S. Pan and I. A. Aksay, *ACS NANO*, **2011**, *5*, 4073-4083.
6. D. S. Su, G. Wen, S. Wu, F. Peng and R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 2-31.
7. S. Eigler, C. Dotzer, F. Hof, W. Bauer and A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 9490-9496.

## 結論

1. GO の合成メカニズムをグラファイトの構造変化, マンガンの挙動や化学変化に着目し, その場観察と静的観察手法を組み合わせることで, 定性定量的なメカニズム解析を行った。これにより反応過程の経時変化を追跡し把握することができ, GO の合成メカニズムの解明につながった。解明したメカニズムを基に最適な GO の合成方法を確立することができた。
2. 最適化した合成方法を基に GO の構造制御方法を開発し, 酸素含有量と物性の関係を明らかにした。同じ酸素含有量でもグラファイト由来の結晶構造の有無や凝集の程度により oGO と rGO で異なる特性を示すことを見出した。
3. GO の酸化剤としての性質を利用して, GO を用いた Scholl 反応を開発した。反応は既存の酸化剤である超原子価ヨウ素類やキノン類とは異なるメカニズムで進行することを明らかにした。
4. 大部分の酸素官能基を還元的に除去した rGO は酸化性を示さないが, 分子状酸素を活性化させる酸化触媒として働くことを見出した。反応メカニズムとして rGO によりスーパーオキシドラジカルが効率的に形成されることを見出した。
5. GO の Pd 担体としての性能を評価した。高度に酸化した GO と還元した rGO に Pd 粒子を担持させ, 酸素官能基量が担持した Pd ナノ粒子の反応性に与える影響を調査した。その結果, GO に担持させた Pd 粒子は反応性に乏しく, rGO に担持した Pd 粒子は高い反応性を有することを確認した。Pd/GO, Pd/rGO を接触水素化反応に適応することで官能基選択性の発現を制御できるという知見を見出した。

## 謝辞

本研究に際し、ご指導とご鞭撻をいただき、そして何より研究の楽しさを教えてくださいました岡山大学異分野融合先端研究コア 仁科 勇太 准教授に感謝の意を表します。

本研究に際し、ディスカッションを通して有機化学の視点から多くのご助言を頂きました岡山大学大学院医歯薬学総合研究科 竹内 靖雄 教授に感謝いたします。

本研究の実施にあたり、ご協力いただき、また研究の楽しさを一緒に分かち合えた島村 薫 名誉教授，鈴木 秀幸 助教ならびに森奥 久実加 学士に深く感謝いたします。

In situ XRD の測定やディスカッションに携わっていただきました高輝度光科学研究センター 河口 彰吾 研究員に感謝いたします。

XAFS 測定やディスカッションに携わっていただきました株式会社東レリサーチセンター 国須 正洋 研究員に感謝いたします。

最後に研究遂行のご支援を頂きました日本学術振興会に感謝いたします。

## 実験の部

### 使用した機器分析装置について

In situ XRD 分析は SPring-8 のビームライン BL02B2 を利用した。X 線は Si (111) を用いて 15.5 keV ( $\lambda = 0.8 \text{ \AA}$ ) に単色化した。回折パターンはマイクロストリップ固体検出器 (Dectris Ltd. MYTHEN modules) を用いて検出した。XAFS 分析は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の Photon Factory (PF) のビームライン BL12C を利用した。X 線は Si (111) を用いて単色化し、円筒型屈曲ミラーを用いて 2.5 GeV の蓄積リングからの放射光を反射させて測定に使用している。XAFS は蛍光収率モードで測定している。

通常の XRD 測定には X'pert PRO (PANalytical Co.) を使用し  $\text{CuK}\alpha$  線 ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ) を用いた。測定の範囲は  $2.0 - 75^\circ$  の範囲で測定した。動作管電流は 45 mA, 動作管電圧は 40 kV とした。XPS は Kratos Axis-ULTRADLD (SHIMADZU) を用い、パスエネルギーは 20 eV で測定した。原子吸光は AA-6300 (SHIMADZU) で、ファーンズ法により行った。UV-Vis は V-670 (JASCO) を用いた。SEM, SEM-EDS 分析は JSM-IT100 (JEOL) を用い、熱酸化シリコンを基盤として使用した。光学顕微鏡分析は DM2760 (LEICA) を用いた。TGA は Thermo plus EVO2 analyzer (RIGAKU) を使用した。GO の乾燥には DRZ350WC 凍結乾燥装置 (ADVANTEC) を使用した。電気伝導性の測定は ANALYTECH MCP-T610 (MITSUBISHI CHEMICAL) で測定した。CV は Solartron 1287 を用いた。CV の測定は白金薄膜を参照電極, 1.0 M 水酸化カリウム水溶液を電解液として用い, 掃引速度は  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , Hg/HgO に対して  $-0.8 - 0.1 \text{ V}$  の電圧範囲を測定した。ESR は ESP300E (BRUKER) を用いて測定した。プロトン核磁気共鳴 ( $^1\text{H-NMR}$ : 600MHz) およびカーボン核磁気共鳴 ( $^{13}\text{C NMR}$ : 150 MHz) スペクトルは Varian Mercury 600 により測定を行なった。赤外分光 (FT-IR) スペクトルは IRTracer-100 (SHIMADZU) を用い測定を行った。ガスクロマトグラフィー (GC) 分析には SHIMADZU GC-2014 を用いた。GC のキャピラリーカラムは Zebtron ZB-5MS (phenomenex) を用いた。GC 分析の内部標準物質には *n*-ドデカン, *n*-デカンを用いた。TEM 画像は JEM-2100F (JEOL) を用い, 加速電圧は 200 kV で測定した。

## 第2章第2節に関する実験

### 硝酸ナトリウムの役割について

#### 硝酸ナトリウムあるいは過マンガン酸カリウムによる GIC 形成

グラファイト (500 mg) に 95%硫酸 (25 mL) を加えた。過マンガン酸カリウム (50 mg) あるいは硝酸ナトリウム (250 mg) を加え、室温にて 1 min 攪拌した。反応液を遠心分離し、上澄み液を除去した。遠心チューブに残存しているペースト状の GIC を取り出し測定ホルダーに載せ XRD 測定した。

#### 硝酸ナトリウムを添加した GO 合成

グラファイト (500 mg) と硝酸ナトリウム (250 mg) を 95%硫酸 (25 mL) に加え 10°C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (1.5 g) を少しずつ加え、35°C まで昇温し、2 h 攪拌した。その後、反応溶液の温度が 50 °C を超えないように水 (25 mL) を少しずつ加えた。反応液に 30% 過酸化水素水 (1.25 mL) を加え室温で 30 min 攪拌し、水を洗浄溶媒として遠心分離を繰り返し洗浄した。調製した GO の水分散液を熱酸化シリコン基板に滴下し、乾燥後 SEM により形態観察を行った。XPS や CHNS 元素分析は凍結乾燥させた GO を用いて測定を行った。

#### 硝酸ナトリウムを添加せず GO 合成

グラファイト (500 mg) を 95%硫酸 (25 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (1.5 g) を少しずつ加え、35 °C まで昇温し、2 h 攪拌した。その後、反応溶液の温度が 50 °C を超えないように水 (25 mL) を少しずつ加えた。反応液に 30% 過酸化水素水 (1.25 mL) を加え室温で 30 min 攪拌し、水を洗浄溶媒として遠心分離を繰り返し洗浄した。調製した GO の水分散液を熱酸化シリコン基板に滴下し、乾燥後 SEM により形態観察を行った。XPS や CHNS 元素分析、SEM-EDS (データは第 2 章第 3 節第 5 項で使用) は凍結乾燥させた GO を用いて測定を行った。

### 水の影響の効果

グラファイト (250 mg) を規定量の水 (水 : <0.001, 5, 10, 20 vol%) を添加した硫酸 (12.5 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (750 mg) を少しずつ加え、35 °C まで昇温し、2 h 攪拌した。反応後、反応溶液の温度が 50 °C を超えないように水 (25 mL) を少しずつ加えた。反応液に 30% 過酸化水素水 (1.25 mL) を加え室温で 30 min 攪拌し、水を洗浄溶媒として遠心分離を

繰り返して洗浄した。試料は凍結乾燥機にて乾燥させた。

## 第2章第3節に関する実験

### GO 合成における液中のマンガン濃度変化

グラファイト (3.0 g) を 95%硫酸 (150 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (9.0 g) を少しずつ加え、35 °C まで昇温し、2 h 攪拌した。その後、冷水 (150 mL) を加えさらに 130 min 攪拌した。30%過酸化水素水溶液 (7.5 mL) を加え 20 min 攪拌した。過マンガン酸カリウムを添加後 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 125, 160, 190, 220, 250, 270 min で反応液の採取し遠心分離を行い、上澄み液を回収した。上澄み液は適切な濃度まで水で希釈し原子吸光法で分析した。原子吸光は 279.5 nm のランプ波長で測定し上澄み液中に含まれるマンガン濃度を測定した。

### GO 合成における液中の 7 価マンガンの消費率の変化

グラファイト (3.0 g) を 95%硫酸 (150 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (9.0 g) を少しずつ加え、35 °C まで昇温した。10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 min で反応液を採取し遠心分離を行い、上澄み液を回収した。上澄み液を過剰量の水で 1000 倍希釈したのち、UV-Vis スペクトルを測定した。525 nm の波長における吸光度から 7 価マンガンの残量を測定した。

### In situ XRD 分析

過マンガン酸カリウム (90 mg) を 95%硫酸 (0.3 mL) に溶解させた反応液を用意した。これをグラファイト (30 mg) を 95%硫酸 (0.6 mL) に分散させた懸濁液に 10 °C の窒素冷却ガスで冷却しつつ添加した。In situ XRD の測定は過マンガン酸カリウム/硫酸液を添加前 (0 min), 添加後 1, 30, 60, 120 min で行った。

### In situ XAFS分析

#### 標準試料について

酸化マンガン類  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  と過マンガン酸カリウム  $\text{KMnO}_4$  をそれぞれ 2, 3, 7 価のマンガンの標準試料として測定した。

### 反応系中におけるマンガンの価数の変化

グラファイト (1.0 g) を 95%硫酸 (25 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マ

ンガン酸カリウム (3.0 g) を少しずつ加え、35 °C まで昇温し攪拌した。30, 60, 120 min 後に反応液を採取し XAFS 測定を行った。120 min 攪拌後、反応液に水 (25 mL) を加え反応液を 10 min 攪拌した後、反応液を採取し XAFS を測定した。その後、30%過酸化水素水 (2.5 mL) を添加し XAFS を測定した。測定試料はそのまま測定する以外に遠心分離にて固相と液相に分離し、それぞれ XAFS 測定を行った。

## GOの酸素導入量の経時変化

グラファイト (3.0 g) を95%硫酸 (150 mL) に加え10 °Cまで冷却した。過マンガン酸カリウム (9.0 g) を少しずつ加え、35 °Cまで昇温した。10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 minで反応溶液を採取し過剰量の水に加えたのち過酸化水素水で処理した。各試料は凍結乾燥し、CHNS元素分析を行った。元素分析の結果から酸素導入量を計算した。

## TGA による GO の吸着水の影響

### GO の TGA 測定

凍結乾燥した GO を用いて TGA の測定を行った。測定は凍結乾燥後の GO を大気暴露させたもの、GO を 70 °C で 2 h 窒素ガス処理 (流速 : 300 mL/min) したものを、それを 2 h 大気暴露処理 (湿度 : 28%, 流速 : 300 mL/min) したものを測定した。TGA の昇温速度は 6 °C/min とし、窒素をキャリアガス (流速 : 300 mL/min) とした。

### GO の重量の湿度応答性

凍結乾燥した GO を TGA の測定試料室に置き、300 mL/min の流速で窒素ガスを約 90 min 流した。その後、湿度 28%の大気を 300 mL/min の流速で約 90 min 送風した。この操作を繰り返し、処理過程における質量の減少と増加の傾向を調査した。

## Hummers 型酸化法における反応温度の変化

グラファイト (500 mg) を 95%硫酸 (25 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (1.5 g) を少しずつ加え、35 °C まで昇温し、2 h 攪拌した。反応開始後 5 min おきに反応溶液の温度を測定しプロットした。

## 第2章第4節に関する実験

### GOの酸化方法の最適化

#### 過マンガン酸カリウム量と反応時間の検討

グラファイト (1.0 g) を 95% 硫酸 (50 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウムを少しずつ加え、35 °C まで昇温し、2 h あるいは 5 days 攪拌した。その後、反応溶液の温度が 50 °C を超えないように水 (50 mL) を少しずつ加えた。反応液に 30% 過酸化水素水 (2.5 mL) を加え室温で 30 min 攪拌し、水を洗浄溶媒として遠心分離を繰り返し洗浄した。試料は凍結乾燥機にて乾燥させた。合成した GO は CHNS 元素分析にて評価した。

#### 二酸化炭素の発生量の計測

グラファイト (3.0 g) を 95% 硫酸 (150 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウムを少しずつ加え、35 °C あるいは 80 °C まで昇温し、2 h あるいは 24 h 攪拌した。反応中に形成されるガスは飽和水酸化バリウム水溶液に通し、二酸化炭素を炭酸バリウムとして析出させた。酸化反応の終了後、炭酸バリウムとして析出した無色固体を採集し、重量を測定することで二酸化炭素の発生量を計算した。

#### 低温での GO 合成における XRD 分析

##### XRD 分析

グラファイト (3.0 g) を 95% 硫酸 (150 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (9.0 g) を少しずつ加え、反応液の温度が 10 °C を超えないように水浴の温度を調節しつつ 2 h 攪拌した。10, 30, 45, 60, 90, 120 min で反応液を採取した。遠心分離し上澄み液を除去し、遠心チューブ内に残っているペースト状の固体を XRD にて分析した。

#### 低温での GO 合成における液中のマンガン濃度変化

グラファイト (3.0 g) を 95% 硫酸 (150 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (9.0 g) を少しずつ加え、反応液の温度が 10 °C を超えないように水浴の温度を調節しつつ 2 h 攪拌した。過マンガン酸カリウムを添加後 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 min で反応液を採取し遠心分離を行い、上澄み液を回収した。上澄み液は適切な濃度まで水で希釈し原子吸光法で分析した。原子吸光は 279.5 nm のランプ波長で測定し上澄み液中に含まれるマンガン濃度を測定した。

### 低温での GO 合成における液中の 7 価マンガンの消費率変化

グラファイト (3.0 g) を 95%硫酸 (150 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (9.0 g) を少しずつ加え、反応液の温度が 10 °C を超えないように水浴の温度を調節しつつ 2 h 攪拌した。過マンガン酸カリウムを添加後 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 min で反応液を採取し遠心分離を行い、上澄み液を回収した。上澄み液を過剰量の水で 2000-3000 倍希釈し 525 nm の波長における吸光度から 7 価マンガンの残量を測定した。

### マンガンの除去

#### 過酸化水素を添加せずに GO を合成

グラファイト (500 mg) を 95%硫酸 (25 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (1.5 g) を少しずつ加え、35 °C まで昇温し、2 h 攪拌した。その後、反応溶液の温度が 50 °C を超えないように水 (25 mL) を少しずつ加え 15 h 攪拌した。水を洗浄溶媒として用い、遠心分離を繰り返し洗浄し、凍結乾燥処理した。熱酸化シリコンを基盤として用い SEM-EDS による形態、組成分析を行った。

#### 過酸化水素に代わるマンガン除去剤の検討

グラファイト (250 mg) を 95%硫酸 (12.5 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (750 mg) を少しずつ加え、35 °C まで昇温し、2 h 攪拌した。反応後、反応溶液の温度が 50 °C を超えないように水 (12.5 mL) を少しずつ加えた。反応液を 30%塩酸水溶液またはクエン酸で処理し、得られる懸濁液を水を洗浄溶媒として用い遠心分離にて洗浄し、凍結乾燥した。クエン酸 (0.4 w/w) を使用して合成した GO は CHNS 元素分析による評価と SEM-EDS による形態、組成分析を行った。SEM-EDS 分析は熱酸化シリコンを基盤として用いた。

#### 残留マンガン量の検討

残留するマンガン量の分析は原子吸光法で行った。調製した各試料に 60%硝酸 (10 mL) と 30%過酸化水素水 (5 mL) を加え、90 min 超音波処理した。懸濁液をろ過し、ろ液中のマンガン濃度を原子吸光で分析した。原子吸光は 279.5 nm のランプ波長を使用した。測定したろ液のマンガン濃度から試料に含まれていた試料中に含まれるマンガン量を算出した。

## 第2章第5節に関する実験

### 連続フロー系を用いた GO の合成

過マンガン酸カリウムを溶解させた 95%硫酸溶液 (60 g/L) とグラファイトの 95%硫酸懸濁液 (12 g/L)をそれぞれ用意した。これらの溶液をテフロンでコーティングしたプランジャーポンプを用いてそれぞれ 1 mL/min の流速で送液し、混合させた。混合後、送液チューブ (6.25 mm OD, 5.15 mm ID) 内が 35 °C となるように加熱し、その状態が 2 h 続くようにチューブの長さを調節した。その後反応液は 10 °C 以下に冷却されたクエン酸水溶液に注がれるように配管をした。クエン酸水溶液内に注がれた反応液は遠心分離にて精製を行った。GO の水分散液は熱酸化シリコン基板に滴下し、形態観察を行った。また、CHNS 元素分析は凍結乾燥させた試料を用いて評価した。

## 第3章第2節に関する実験

### 酸素含有量を制御したGOの合成

#### 酸化段階における酸素含有量制御

グラファイト (3.0 g) を 95% 硫酸 (75 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (0.75, 1.50, 2.25, 3.00, 3.75, 4.50, 5.25, 6.00, 7.00, 9.00 g) を少しずつ加え、35 °C まで昇温し、2 h 攪拌した。その後、反応溶液の温度が 50 °C を超えないように水 (75 mL) を少しずつ加えた。反応液に 30% 過酸化水素水溶液 (7.5 mL) を加え室温で 30 min 攪拌し、水を洗浄溶媒として遠心分離を繰り返し洗浄した。得られる oGO を凍結乾燥した。各 oGO は CHNS 元素分析, XRD, XPS にて評価した。

#### 還元段階における酸素含有量制御

58.8 w% の酸素を含有する GO (2.00 g) を水 (200 mL) に分散させ、ヒドラジン水和物 (62.5, 125, 187.5, 250, 312.5, 375, 500, 750, 1000, 1500, 2000  $\mu$ L) を加え、90 °C に加熱し 2 h 攪拌した。その後、rGO はろ過し、水で洗浄したのち凍結乾燥した。各 rGO は CHNS 元素分析, XRD, XPS にて評価した。

## 第3章第3節に関する実験

### 各GOの基礎物性評価

#### メチレンブルー (MB) 吸着

23.3 w%のMB水溶液 (66.7 mL) にGO (10.0 mg) を加え、超音波 (42 kHz, 130 W) 処理を90 min行った。反応液をメンブレンフィルターを用いてろ過し、適切な濃度に希釈してUV-Visを用いて298 nmの波長における吸光度を測定し、吸着していないMB量を求めた。添加したMB総量から吸着しなかったMB量を減じてMB吸着量を算出した。比表面積は吸着したMBが1.0 mgあたり2.54 m<sup>2</sup>の比表面積を占めるとして算出した。

#### セシウムの吸着

0.025 Mの塩化セシウム水溶液 (20 mL) あるいは0.0125 Mの炭酸セシウム水溶液 (20 mL) にGO (20.0 mg) を加え、超音波 (42 kHz, 130 W) 処理を90 min行った。反応液をメンブレンフィルターを用いてろ過した。ろ液を適切な濃度に希釈し原子吸光法で吸着していないセシウム量を測定した。原子吸光は852.1 nmの波長で原子吸光を測定した。添加したセシウムの総量から吸着しなかったセシウム量を減じることにより、セシウム吸着量を算出した。

#### 電気伝導性の測定

各サンプルはペレットに成型して四探針法で固有抵抗を測定した。ペレットの異なる3点の固有抵抗値を測定し、その平均値を以下の式に従い計算した。

$$\rho = RFL$$

$\rho$ は固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ ),  $R$ はペレットの厚み (cm),  $F$ は補正係数,  $L$ はペレットの抵抗値 ( $\Omega$ ) を示す。

電気伝導度 ( $\text{Scm}^{-1}$ ) は固有抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ ) の逆数を計算して算出した。

#### キャパシタンス測定

GO (30.0 mg), アセチレンブラック (5.6 mg), ポリフッ化ビニリデン (PVDF, 2.0 mg) を混合し, *N*-メチルピロリドン (13.1 mg) を添加した。PVDFとアセチレンブラックは結着剤, 導電材として加えている。混合物はニッケルメッシュに挟み 50 °C で終夜真空乾燥した。活物質 (10.0 mg) を電極に挟み, それぞれの試料を三電極式試験セルの電極として使用し, 電解液は 1.0 M 水酸化カリウム水溶液を用いた。測定は 20 mVs<sup>-1</sup> の掃引速度で行い, 重量比容量は以下の式から計算した。

$$C = \int idV / mv\Delta V$$

$C$ は固有キャパシタンス ( $\text{Fg}^{-1}$ ),  $i$ は電流 (A),  $V$ は電圧 (V),  $v$ は掃引速度 ( $\text{Vs}^{-1}$ ),  $m$ は活物質の重量 (g) を示す。

サイクリックボルタメトリーの2サイクル目のグラフから $\int idV$ の計算を行った。

#### GOを酸化剤としたベンジルアルコールの酸化活性評価

GO (20 mg), ベンジルアルコール (30.9  $\mu\text{L}$ , 0.3 mmol) を1,2-ジクロロエタン (0.5 mL) に加え, 60 °Cで12 h攪拌した。内部標準物質として $n$ -ドデカンを加え, ガスクロマトグラフィー (GC) にてベンジルアルコールの変換率を計算した。

## 第4章に関する実験について

### 第4章第1節の実験

#### GOの合成

グラファイト (3.0 g) を 95% 硫酸 (75 mL) に加え 10 °C まで冷却した。過マンガン酸カリウム (6.0 あるいは 9.0 g) を少しずつ加え、35 °C まで昇温し、2 h 攪拌した。反応後、反応溶液の温度が 50 °C を超えないように水 (75 mL) を少しずつ加えた。反応液に 30% 過酸化水素水 (7.5 mL) を加え室温で 30 min 攪拌し、水を洗浄溶媒として遠心分離を繰り返し洗浄した。得られる GO は凍結乾燥し CHNS 元素分析、固体 <sup>13</sup>C-NMR、FT-IR、XPS を用いて評価した。

#### 反応条件の最適化

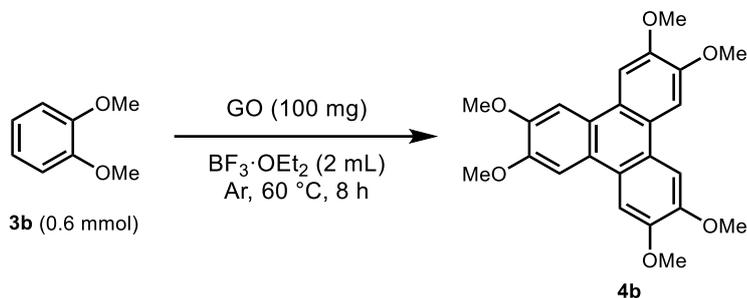
GO (10.0 mg) , 3,4-ジメトキシトルエン (45.7 mg, 0.3 mmol), BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (42.6 mg, 0.3 mmol) を 1,2-ジクロロエタン (0.2 mL) 中に加え Ar 雰囲気下、60 °C にて 8 h 攪拌した。*n*-デカンを内部標準物質として用い GC にて分析を行った。

#### 反応の基質検討

##### 典型例

GO (40.0 mg), 基質 (0.6 mmol), BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (85.2 mg, 0.6 mmol) を 1,2-ジクロロエタン (0.5 mL) 中に加え Ar 雰囲気下、60 °C にて 8 h 攪拌した。その後、反応液に水と酢酸エチルを加え反応を停止させた。その後、分液処理し有機相を得た。無水硫酸マグネシウムで乾燥処理し、ろ過した後、減圧下溶媒を留去した。酢酸エチル/ヘキサン溶液 (10 : 90 v/v) を用いてカラムクロマトグラフィーに付し精製した。

## 1,2-ジメトキシベンゼンの3量化反応



GO (100.0 mg), 1,2-ジメトキシベンゼン (82.9 mg, 0.6 mmol) を  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (2.0 mL) 中に加え Ar 雰囲気下, 60 °C にて 8 h 攪拌した。その後, 反応液をろ過・洗浄し, 生成物 (**4b**) を得た。収率は GO (O: 41.1 w%) 使用時は 39%, GO (O: 50.7 w%) 使用時は 83% だった。

## ラジカル捕捉剤の添加実験

GO (10.0 mg), 3,4-ジメトキシトルエン (45.7 mg, 0.3 mmol),  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (42.6 mg, 0.3 mmol), TEMPO (46.9 mg, 0.3 mmol) を 1,2-ジクロロエタン (0.2 mL) 中に加え Ar 雰囲気下, 60 °C にて 8 h 攪拌した。*n*-デカンを内部標準物質として用いて GC にて分析を行った。

## 各成分同士の相互作用について

### FT-IR 分析

#### 3,4-ジメトキシトルエンと $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

**1a** (761 mg, 5.0 mmol),  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (710 mg, 5.0 mmol) を Ar 雰囲気下 60 °C にて 1 h 攪拌した。その後, 反応液をそのまま FT-IR の試料台に滴下し減衰全反射 (ATR) 法で FT-IR スペクトルを測定した。

#### GO と $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (1.0 mL) と GO (100 mg) を Ar 雰囲気下 60 °C にて 1 h 攪拌した。その後, メンブレンフィルターを用いて反応液を減圧ろ過しろ物を回収し減圧下乾燥させて, ATR 法で FT-IR スペクトルを測定した。

### $^1\text{H-NMR}$ 分析

#### 3,4-ジメトキシトルエンと $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

3,4-ジメトキシトルエン (45.7 mg, 0.3 mmol),  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (42.6 mg, 0.3 mmol) を

重クロロホルム (0.5 mL) に加え, Ar 雰囲気下 60 °C にて 1 h 攪拌した。その後, 反応液を  $^1\text{H-NMR}$  測定に付した。

#### **GO と $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$**

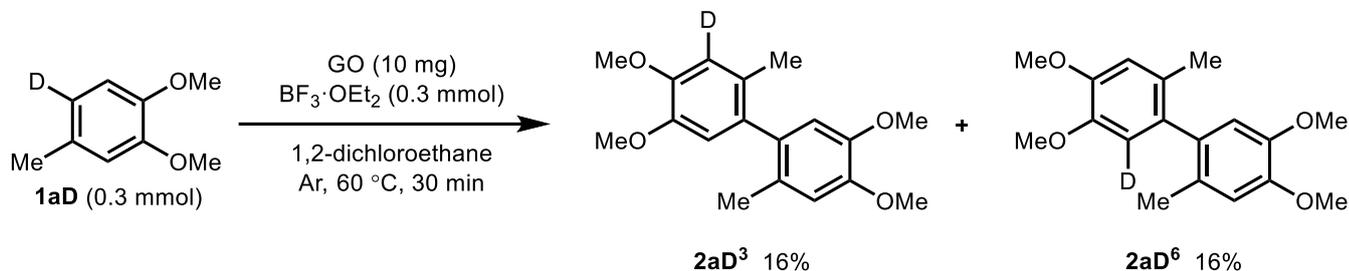
GO (10.0 mg),  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  (42.6 mg, 0.3 mmol) を重クロロホルム (0.5 mL) に加え, Ar 雰囲気下 60 °C にて 1 h 攪拌した。その後, 反応液を  $^1\text{H-NMR}$  測定に付した。

#### **GO と 3,4-ジメトキシトルエンと $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$**

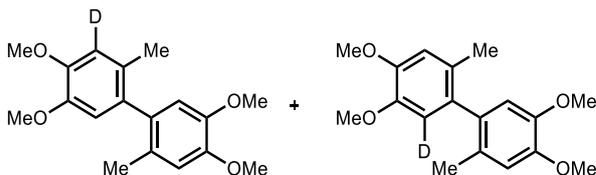
3,4-ジメトキシトルエン (45.7 mg, 0.3 mmol), GO (10.0 mg),  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  (42.6 mg, 0.3 mmol) を重クロロホルム (0.5 mL) に加え, Ar 雰囲気下 60 °C にて 1 h 攪拌した。その後, 反応液を  $^1\text{H-NMR}$  測定に付した。

## 既存の酸化剤との比較

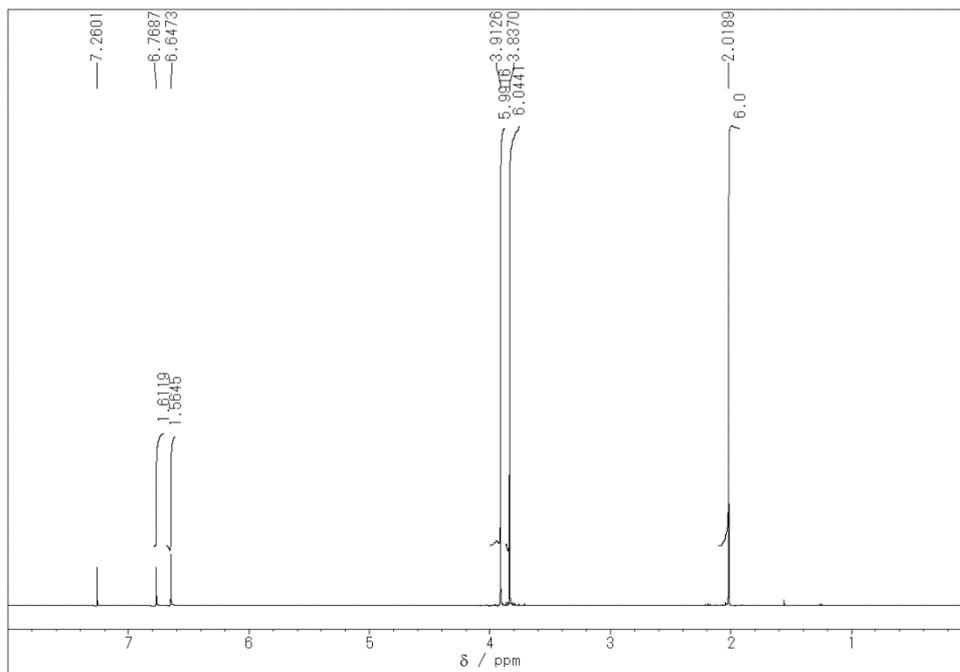
### GO を用いた実験 (コントロール)



GO (40.0 mg), 6 位を重水素ラベル化した 3,4-ジメトキシトルエン (46.0 mg, 0.3 mmol),  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  (85.2 mg, 0.6 mmol) を 1,2-ジクロロエタン (0.5 mL) 中に加え Ar 雰囲気下,  $60^\circ\text{C}$  にて 8 h 撹拌した。その後, 反応液に水と酢酸エチルを加え反応を停止した。その後, 分液処理し有機相を得た。無水硫酸マグネシウムで乾燥処理し, ろ過した後, 減圧下溶媒を留去した。酢酸エチル/ヘキサン溶液 (10:90 v/v) を用いてカラムクロマトグラフィーに付し精製した。

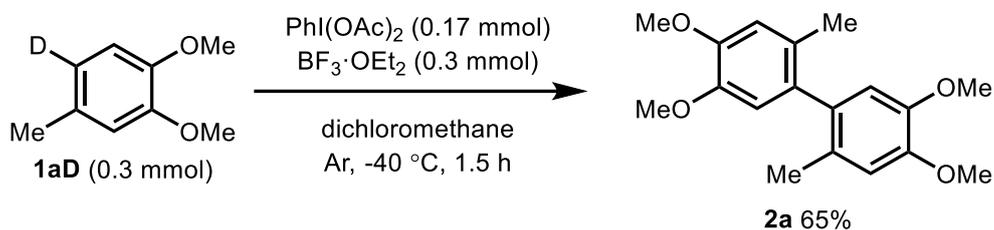


### 2 量体生成物 (**2aD<sup>3</sup>** と **2aD<sup>6</sup>** の混合物) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル



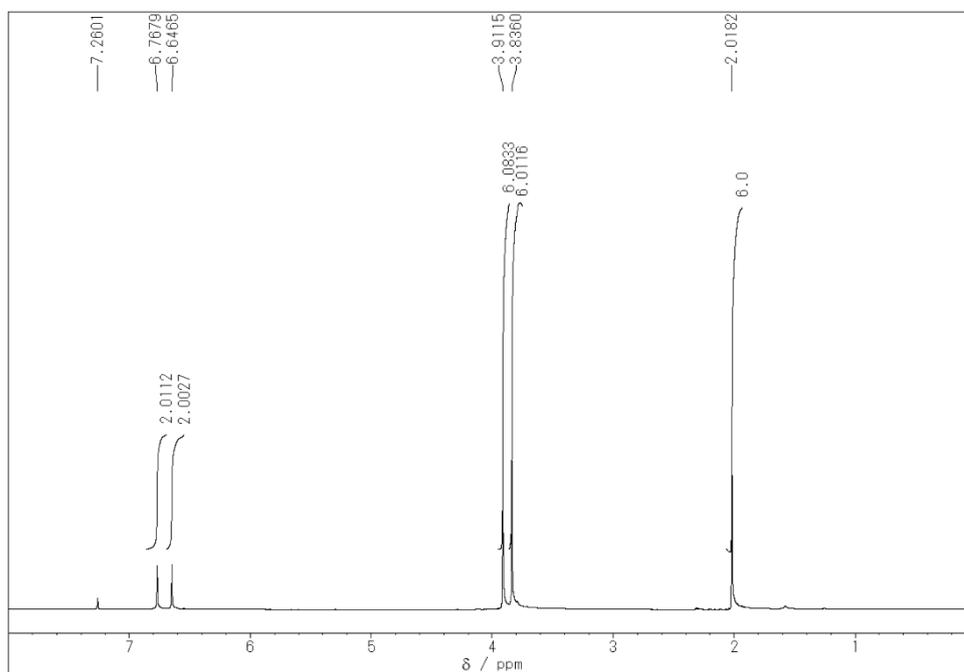
EI-MS Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{DO}_4$  303, Found 303

## 超原子価ヨウ素を用いた実験



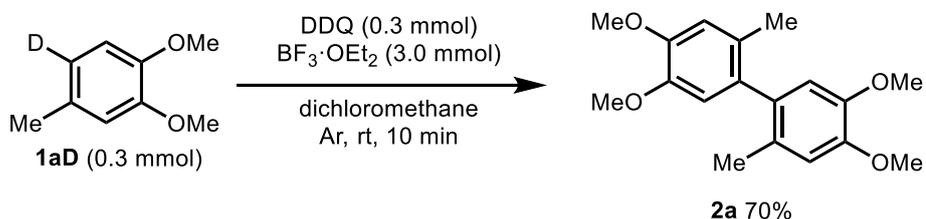
$\text{PhI(OAc)}_2$  (55.3 mg, 0.17 mmol), 6位を重水素ラベル化した3,4-ジメトキシトルエン (46.0 mg, 0.3 mmol) をジクロロメタン (5.0 mL) に溶解させた混合液を調製した。ここに  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (42.6 mg, 0.3 mmol) をジクロロメタン (5.0 mL) に溶解させた溶液を Ar 雰囲気下  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  にて少しずつ加え 1.5 h 攪拌した。その後、反応溶液に水と酢酸エチルを加え、反応を停止した。分液処理し有機相を得た。無水硫酸マグネシウムで乾燥処理し、ろ過した後、減圧下溶媒を留去した。酢酸エチル/ヘキサン溶液 (20 : 80 v/v) を用いてカラムクロマトグラフィーに付し精製した (29.3 mg, 65%)。生成物の構造は  $^1\text{H-NMR}$  (重クロロホルム溶媒) と EI-MS にて確認した。

## 生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル



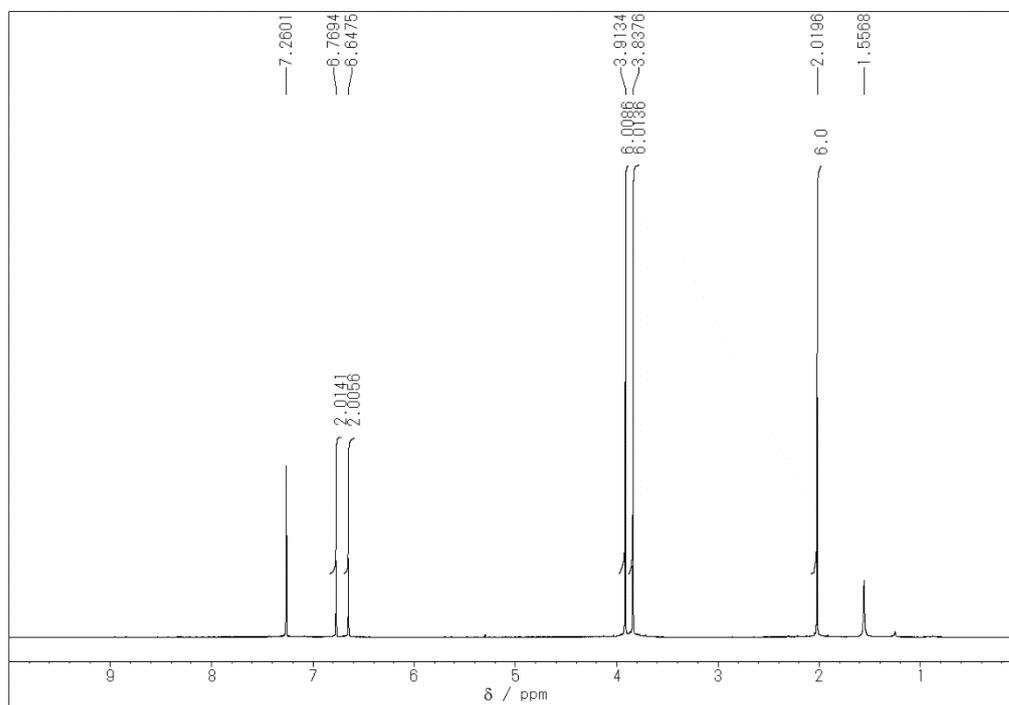
EI-MS Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$  302, Found 302

## 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (DDQ)を用いた実験



DDQ (68.1 mg, 0.3 mmol), 6 位を重水素ラベル化した 3,4-ジメトキシトルエン (46.0 mg, 0.3 mmol), をジクロロメタン (0.5 mL), BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (425.7 mg, 3.0 mmol) をジクロロメタン溶液に加え, Ar 雰囲気下室温で 10 min 攪拌した。反応液に酢酸エチルと水を加え反応を停止させた。その後, 分液処理し有機相を得た。有機相を回収し, 無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。ろ過し, 減圧下溶媒留去したのち酢酸エチル/ヘキサン溶液 (10 : 90 v/v) を用いてカラムクロマトグラフィーで精製した (32.0 mg, 70%)。生成物の構造は <sup>1</sup>H-NMR (重クロロホルム溶媒) と EI-MS にて確認した。

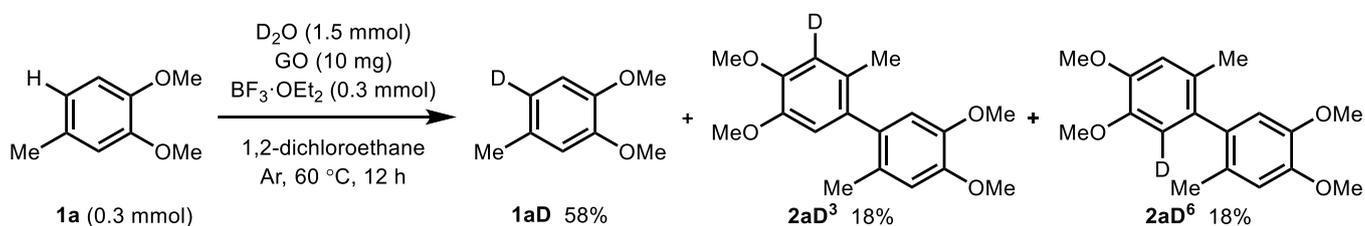
生成物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル



EI-MS Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (EI) 302, Found 302

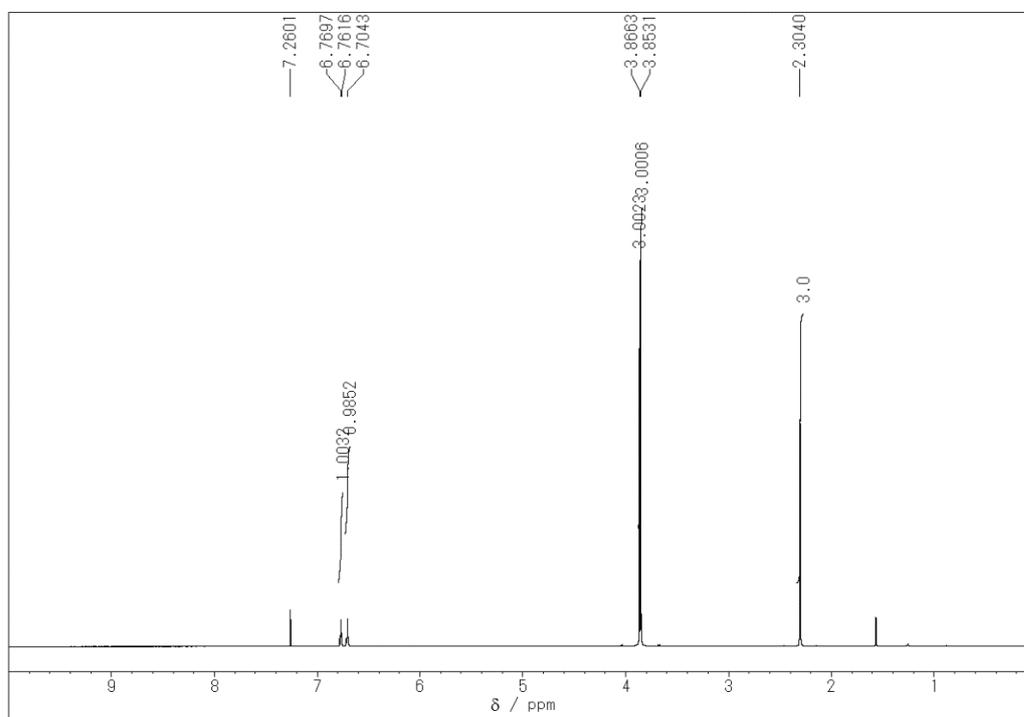
## 水素引き抜きメカニズムの確認実験

### GO を用いた H/D 交換実験



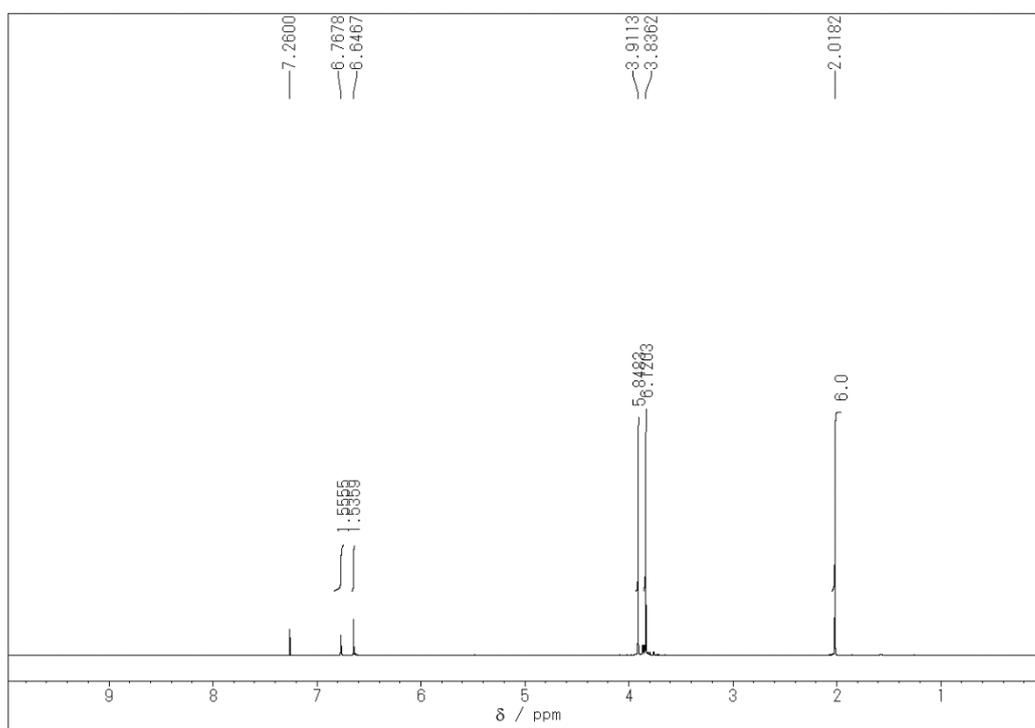
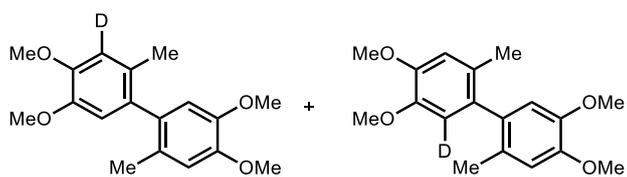
GO (10.0 mg), 3,4-ジメトキシトルエン (45.7 mg, 0.3 mmol),  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (42.6 mg, 0.3 mmol), 重水 (30.0 mg, 1.5 mmol) を 1,2-ジクロロエタン (0.2 mL) 中に加え Ar 雰囲気下, 60 °C にて 12 h 攪拌した。反応液に酢酸エチルと水を加え反応を停止した。その後, 分液処理し有機相を得た。有機相を回収し, 無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。ろ過し, 溶媒留去したのち酢酸エチル/ヘキサン溶液 (10:90 v/v) を用いてカラムクロマトグラフィーで精製した。生成物の構造は  $^1\text{H-NMR}$  (重クロロホルム溶媒) と EI-MS にて確認した。

生成物 (6-deuterio-3,4-dimethoxytoluene, **1aD**) の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル



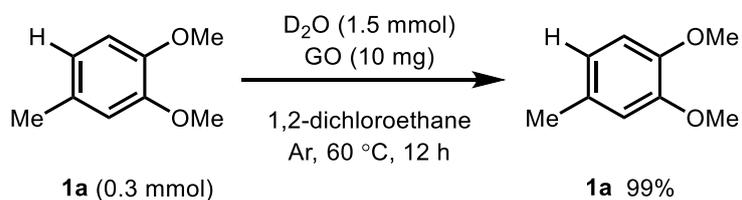
EI-MS Calcd for  $\text{C}_9\text{HDO}_2$  153, Found 153

二量体生成物の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル



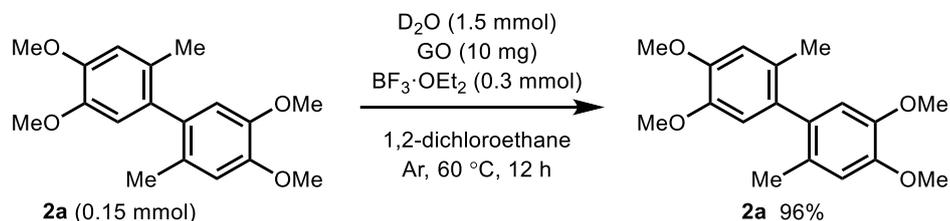
EI-MS Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{DO}_4$  303, Found 303

### BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> の役割について



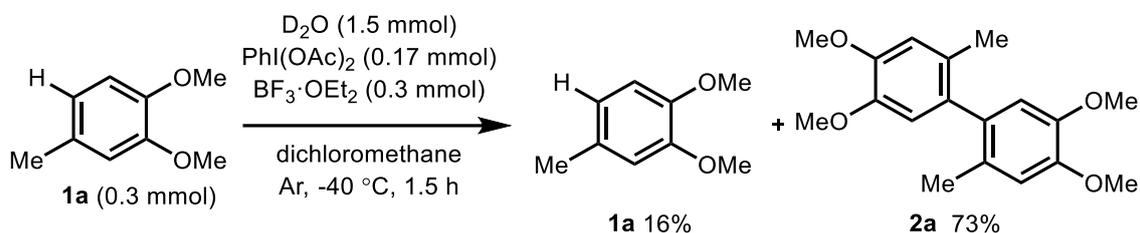
GO (10.0 mg), 3,4-ジメトキシトルエン (45.7 mg, 0.3 mmol), BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (42.6 mg, 0.3 mmol), 重水 (30.0 mg, 1.5 mmol) を 1,2-ジクロロエタン (0.2 mL) 中に加え Ar 雰囲気下, 60 °C にて 12 h 攪拌した。反応液に酢酸エチルと水を加え反応を停止した。その後, 分液処理し有機相を得た。有機相を回収し, 無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。ろ過し, 溶媒留去したのち酢酸エチル/ヘキサン溶液 (10 : 90 v/v) を用いてカラムクロマトグラフィーで精製した (45.5 mg, 99%)。生成物の構造は <sup>1</sup>H-NMR (重クロロホルム溶媒) と EI-MS にて確認したが **2a** や重水素ラベル化された生成物は確認できなかった。

## 生成物の D 化の可能性について



GO (10.0 mg), **2a** (45.4 mg, 0.15 mmol),  $BF_3 \cdot OEt_2$  (42.6 mg, 0.3 mmol), 重水 (30.0 mg, 1.5 mmol) を 1,2-ジクロロエタン (0.2 mL) 中に加え Ar 雰囲気下, 60 °C にて 12 h 攪拌した。反応液に酢酸エチルと水を加え反応を停止した。その後, 分液処理し有機相を得た。有機相を回収し, 無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。ろ過し, その後溶媒留去したのち酢酸エチル/ヘキサン溶液 (20 : 80 v/v) を用いてカラムクロマトグラフィーで精製した (43.6 mg, 96%)。生成物 (**2a**)の構造は  $^1H$ -NMR (重クロロホルム溶媒)と EI-MS にて確認したが **2a** が重水素ラベル化された生成物は確認できなかった。

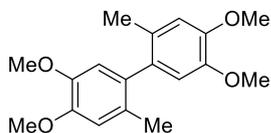
## 超原子価ヨウ素を用いた H/D 交換実験



$PhI(OAc)_2$  (55.3 mg, 0.17 mmol), 3,4-ジメトキシトルエン (46.0 mg, 0.3 mmol), 重水 (30.0 mg, 1.5 mmol) をジクロロメタン (5.0 mL) に溶解させた混合液を調製した。ここに  $BF_3 \cdot OEt_2$  (42.6 mg, 0.3 mmol) をジクロロメタン (5.0 mL) に溶解させた溶液を Ar 雰囲気下  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  にて少しずつ加え 1.5 h 攪拌した。反応後、反応溶液に水と酢酸エチルを加え、反応を停止した。分液処理し有機相を回収し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。ろ過し、溶媒を留去したのち酢酸エチル/ヘキサン溶液 (10 : 90 v/v) を用いてカラムクロマトグラフィーで精製した (29.3 mg, 65%)。生成物の構造は  $^1\text{H-NMR}$  と EI-MS にて確認したが重水素ラベル化された生成物は確認できなかった。

## 化合物データ

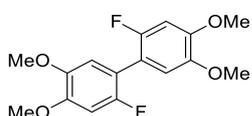
### 4,4',5,5'-tetramethoxy-2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl (**2a**)



$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.77 (s, 2H), 6.65 (s, 2H), 3.91 (s, 6H), 3.84 (s, 6H), 2.02 (s, 6H)

各種スペクトルが既知文献<sup>1</sup>と一致していることから、**2a**の構造を決定した。

### 2,2'-difluoro-4,4',5,5'-tetramethoxy-1,1'-biphenyl (**2b**)



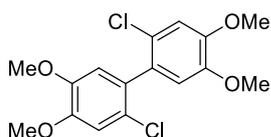
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.85 (s, 2H), 6.73 (s, 2H), 3.91 (s, 6H), 3.89 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  154.13 (dd,  $J = 240.9, 1.4$  Hz), 149.63 (d,  $J = 4.0$  Hz), 149.59 (d,  $J = 4.3$  Hz), 145.25-145.26 (m), 114.03 (dd,  $J = 12.6, 2.6$  Hz), 113.60 (dd,  $J = 3.5, 3.2$  Hz), 100.47 (t,  $J = 7.0$  Hz), 100.28 (t,  $J = 7.0$  Hz), 56.66 (s), 56.34 (s)

FT-IR (KBr) 2924, 2837, 1615, 1600, 1502, 1457, 1431, 1375, 1329, 1258, 1246, 1209, 1190, 1171, 1148, 1028, 968, 953, 825, 776, 716, 690, 633  $\text{cm}^{-1}$

HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} + \text{H}$ )<sup>+</sup>: 311.1089, Found 311.1095

### 2,2'-dichloro-4,4',5,5'-tetramethoxy-1,1'-biphenyl (**2c**)



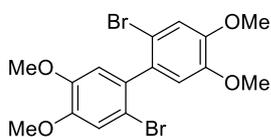
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.96 (s, 2H), 6.77 (s, 2H), 3.92 (s, 6H), 3.87 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  56.32, 56.33, 112.38, 114.05, 125.02, 130.17, 147.59, 149.23

FT-IR (KBr) 2931, 2833, 1600, 1502, 1434, 1397, 1325, 1246, 1205, 1167, 1054, 1028, 968, 870, 784, 713  $\text{cm}^{-1}$

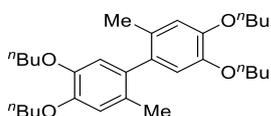
HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} + \text{H}$ )<sup>+</sup>: 343.0498, Found 343.0501

2,2'-dibromo-4,4',5,5'-tetramethoxy-1,1'-biphenyl (**2d**)



$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.11 (s, 2H), 6.76 (s, 2H), 3.92 (s, 6H), 3.87 (s, 6H)  
各種スペクトルが既知文献<sup>1</sup>と一致していることから、**2d**の構造を決定した。

4,4',5,5'-tetrabutoxy-2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl (**2g**)



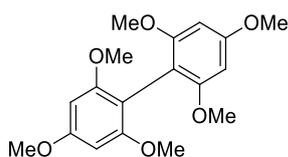
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.76 (s, 2H), 6.66 (s, 2H), 4.01-4.03 (m, 4H), 3.94-3.96 (m, 4H), 1.98 (s, 6H), 1.76-1.83 (m, 8H), 1.47-1.53 (m, 8H), 0.94-1.01 (m, 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.11, 146.71, 133.88, 128.61, 116.05, 115.52, 69.37, 69.16, 31.64, 31.58, 19.44, 19.38, 14.08, 14.05

FT-IR (KBr) 2958, 2924, 2871, 2845, 1604, 1502, 1465, 1431, 1401, 1378, 1329, 1246, 1209, 1156, 1111, 1062, 968, 953, 851, 825, 799 776, 727, 697, 633, 622  $\text{cm}^{-1}$

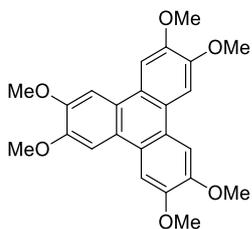
HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_4$  ( $\text{M} + \text{H}$ )<sup>+</sup>: 471.3469, Found 471.3486

2,2',4,4',6,6'-hexamethoxy-1,1'-biphenyl (**4a**)



$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.25 (s, 4H), 3.85 (s, 6H), 3.72 (s, 12H)  
各種スペクトルが既知文献<sup>2</sup>と一致していることから、**4a**の構造を決定した。

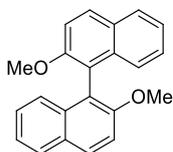
2,3,6,7,10,11-hexamethoxy triphenylene (**4b**)



$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.82 (s, 6H), 4.13 (s, 18H)

各種スペクトルが既知文献<sup>3</sup>と一致していることから、**4b**の構造を決定した。

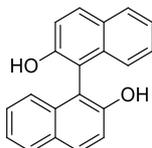
2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthalene (**4e**)



$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.98 (d, 2H,  $J = 9.0$  Hz), 7.86 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 7.46 (d, 2H,  $J = 9.1$  Hz), 7.30-7.33 (m, 2H), 7.19-7.22 (m, 2H), 7.10 (d, 2H,  $J = 8.5$  Hz), 3.77 (s, 6H)

各種スペクトルが既知文献<sup>1</sup>と一致していることから、**4e**の構造を決定した。

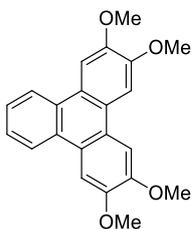
2,2'-hydroxy-1,1'-binaphthalene (**4f**)



$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.99 (d, 2H,  $J = 9.0$  Hz), 7.90 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 7.38-7.40 (m, 4H), 7.26-7.37 (m, 2H), 7.16 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz), 5.03 (s, 2H)

各種スペクトルが既知文献<sup>4</sup>と一致していることから、**4f**の構造を決定した。

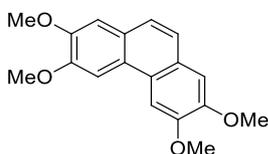
2,3,6,7-tetramethoxy triphenylene (**4g**)



$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.49-8.50 (m, 2H), 8.00 (s, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.60-7.61 (m, 2H), 4.13 (s, 6H), 4.12 (s, 6H)

各種スペクトルが既知文献<sup>5</sup>と一致していることから、**4g**の構造を決定した。

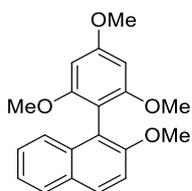
2,3,6,7-tetramethoxy phenanthrene (**4h**)



$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.81 (s, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.23 (s, 2H), 4.13 (s, 6H), 4.04 (s, 6H)

各種スペクトルが既知文献<sup>6</sup>と一致していることから、**4h**の構造を決定した。

1-(2,4,6-trimethoxyphenyl)naphthalene (**4i**)



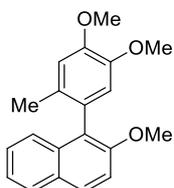
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.86 (d, 1H,  $J = 8.9$  Hz), 7.80-7.81 (m, 1H), 7.36-7.39 (m, 2H), 7.30-7.31 (m, 2H), 6.32 (s, 2H), 3.91 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 3.64 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  55.47, 56.10, 57.30, 76.95, 77.16, 77.37, 91.33, 106.53, 114.70, 118.51, 123.38, 125.40, 125.99, 127.99, 129.00, 129.33, 134.18, 155.11, 159.31, 161.17

FT-IR (KBr) 2947, 2842, 1585, 1509, 1457, 1410, 1377, 1329, 1267, 1254, 1223, 1201, 1151, 1128, 1060, 1035, 1020, 971, 944, 903, 807  $\text{cm}^{-1}$

HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4$  ( $\text{M} + \text{H}$ )<sup>+</sup>: 325.1434, Found 325.1444

2-methoxy-1-(4,5-dimethoxy-2-methylphenyl)naphthalene (**4J**)



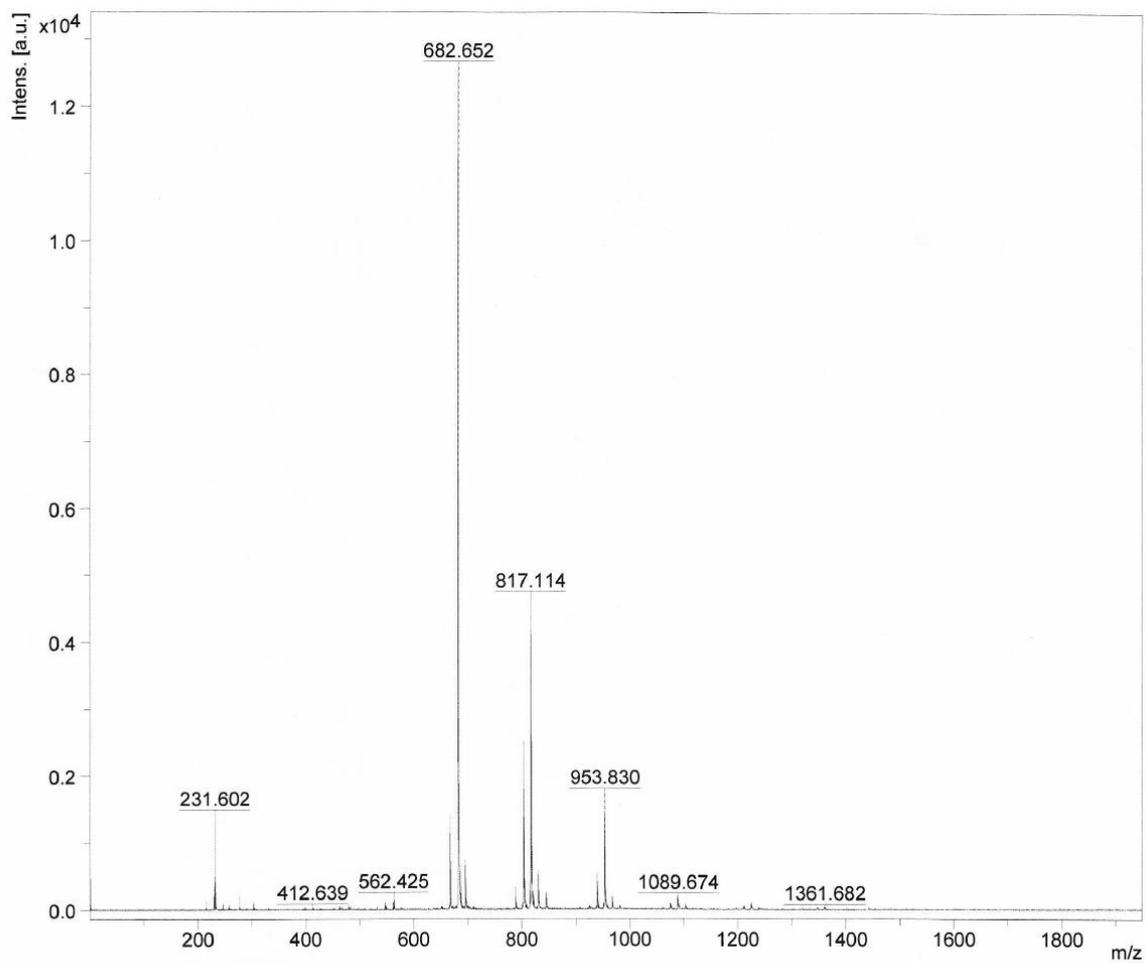
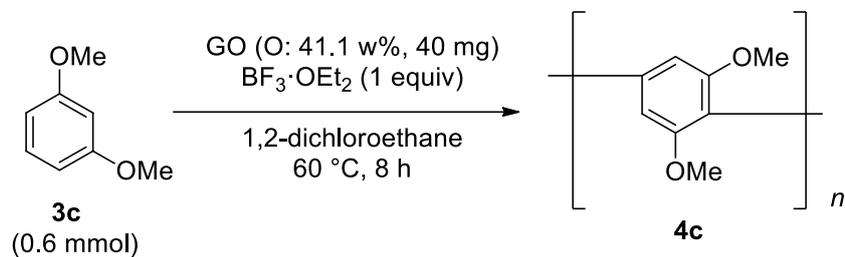
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.90 (d, 1H,  $J = 9.0$  Hz), 7.83-7.85 (m, 1H), 7.39 (d, 1H,  $J = 9.0$  Hz), 7.34-7.36 (m, 3H), 6.89 (s, 1H), 6.73 (s, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 1.96 (s, 3H)

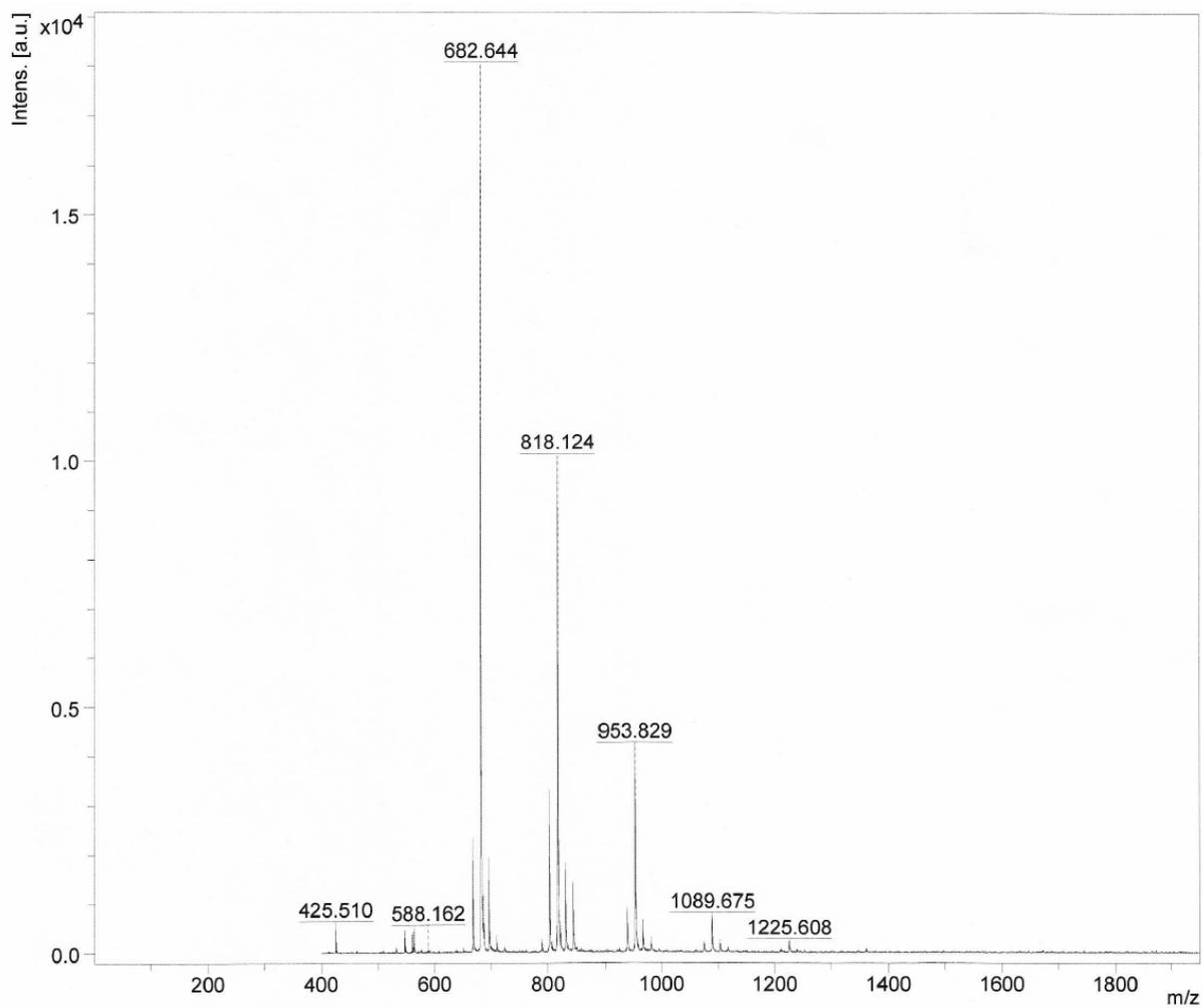
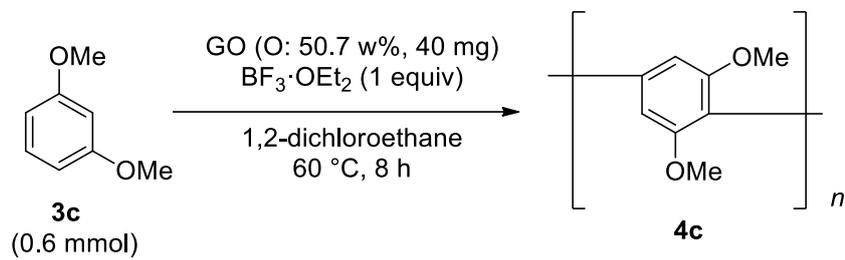
$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19.36, 55.88, 56.03, 56.69, 76.92, 77.13, 77.34, 113.02, 113.71, 114.10, 123.56, 124.39, 125.25, 126.45, 127.78, 127.93, 129.03, 129.09, 129.75, 133.84, 146.83, 148.09, 154.00

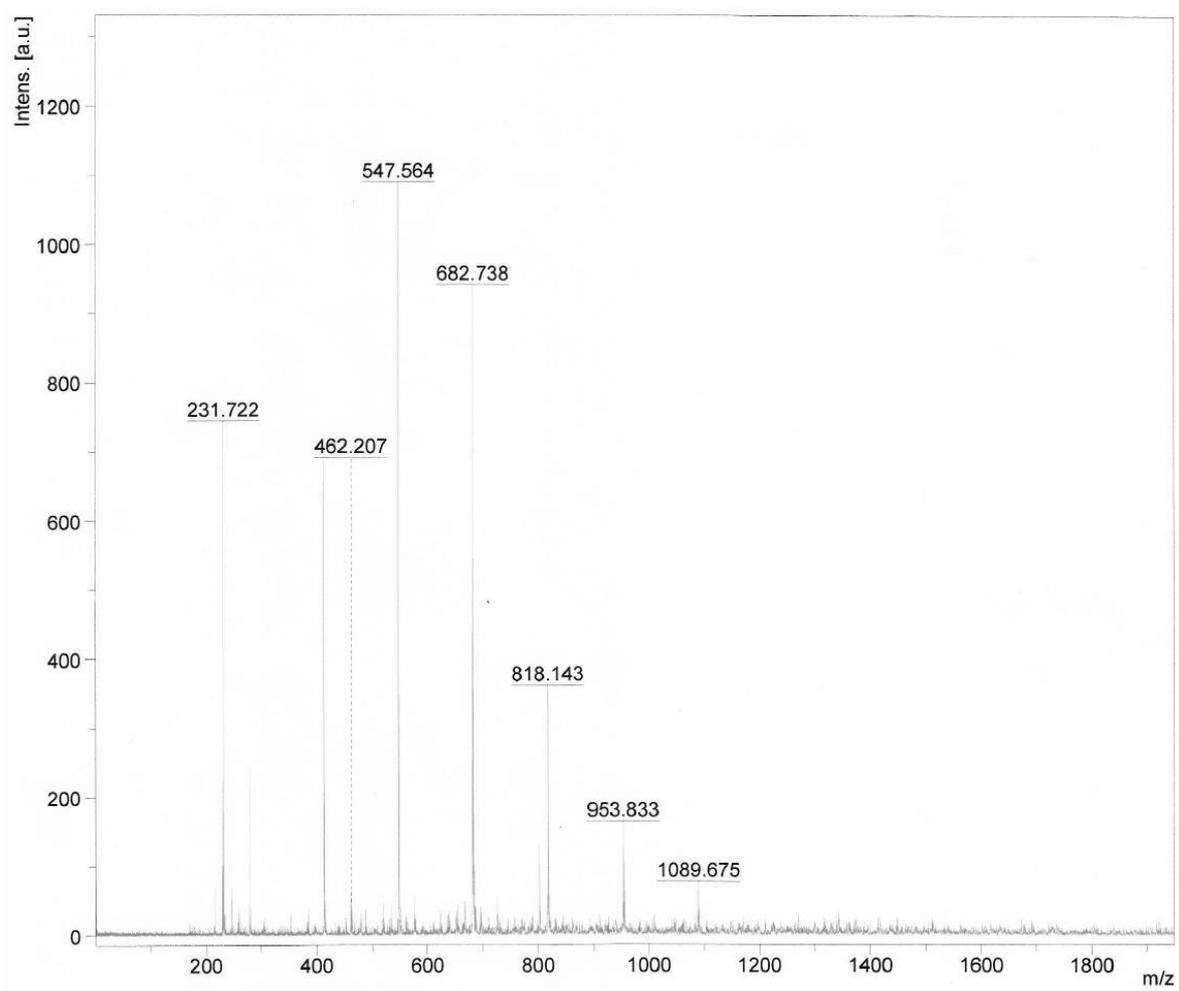
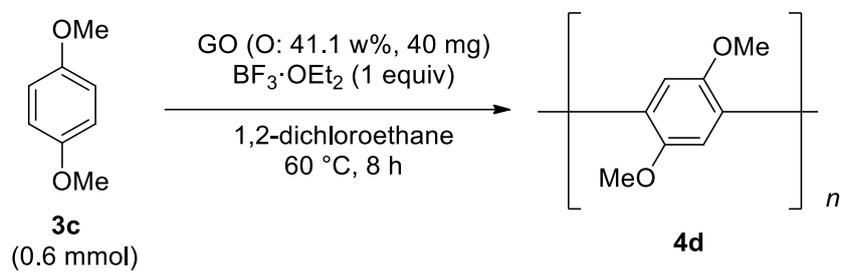
FT-IR (KBr) 3000, 2964, 2939, 2848, 1501, 1451, 1335, 1254, 1204, 1145, 1093, 1064, 1009, 903, 857, 838, 812, 741, 696, 652, 555  $\text{cm}^{-1}$

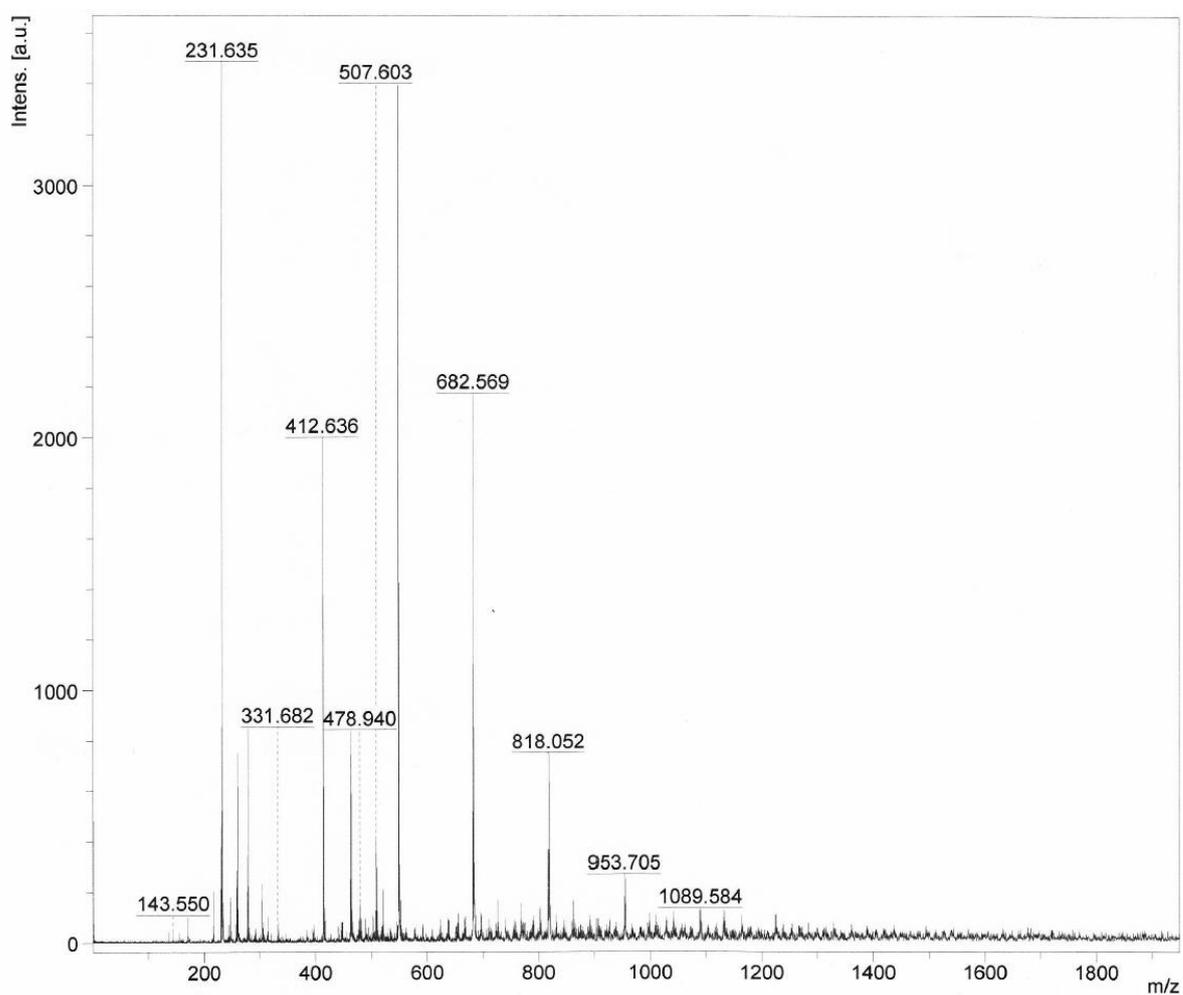
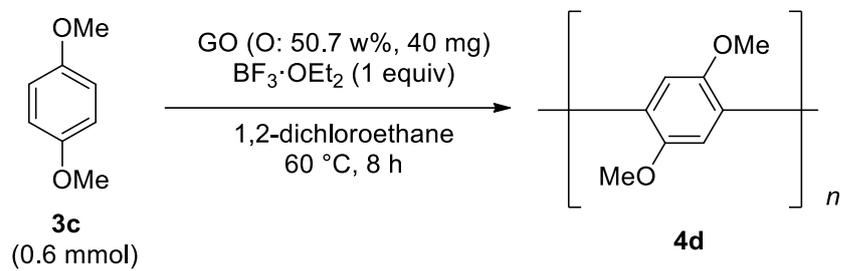
HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3$  ( $\text{M} + \text{H}$ ) $^+$ : 309.1485, Found 309.1523

マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI-TOFMS) によるオリゴマー生成物の評価









## 第4章第2節に関する実験

### 炭素材料の調製

#### GOの調製

グラファイト (3.0 g) に 95% 硫酸 (75 mL) を加え、10 °C 以下になるまで冷却した。そこに過マンガン酸カリウム (9.0 g) を少しずつ加えた。反応液を 35 °C で 2 h 攪拌した。その後、反応液の温度が 50 °C を超えないように水 (75 mL) を少しずつ反応液に加えた。30% 過酸化水素水 (7.5 mL) を加え、室温にて 30 min 攪拌した。得られる GO 分散液を遠心分離にて洗浄した。得られた GO 分散液は凍結乾燥した。乾燥させた GO は CHNS 元素分析、XPS により構造解析を行った。

#### rGOの調製

GO (2.0 g) を水 (200 mL) に分散させ、ヒドラジーン水和物 (2.0 mL) を加えた。反応液を 90 °C にて 2 h 攪拌した。その後、rGO はろ過・洗浄後、凍結乾燥にて乾燥させた。乾燥させた rGO は CHNS 元素分析、XPS により構造解析を行った。

### インドリンの脱水素化反応の条件検討

キシレン (1.0 mL) に **5a** (35.7 mg, 0.3 mmol), 炭素 (35.7 mg) を加え、酸素雰囲気下 100 °C にて 12 h 攪拌した。反応後、*n*-デカンを内部標準物質として用いたガスクロマトグラフィーにて収率を算出した。

### 比表面積の算出

各炭素材料のMBの吸着量から比表面積を算出した。既知濃度のMB水溶液 (40 mL) にGO (20.0 mg) を加え、超音波 (42 kHz, 130 W) 処理を90 min行った。反応液をろ過し、適切な濃度に希釈した。UV-Visを用いて664 nm<sup>7</sup>における吸光度を測定し、溶液中のMB濃度を求め、ここから試料に吸着していないMB量を算出した。添加したMB総量から吸着しなかったMB量を減じてMB吸着量を算出した。比表面積は吸着したMBは1.0 mgあたり2.54 m<sup>2</sup>の表面積を有するとして算出した。

## 反応後回収したGOのヒドラジン還元と活性評価

反応後回収した GO (200 mg) を水 (20 mL) に分散させ、ヒドラジン-水和物 (0.2 m) を添加し、90 °C で 2 h 攪拌した。その後、反応液をろ過洗浄し、凍結乾燥し還元処理回収 GO を得た。

キシレン (1.0 mL) に **5a** (35.7 mg, 0.3 mmol)、還元処理回収 GO (35.7 mg) を加え、酸素雰囲気下 100 °C にて 12 h 攪拌した。*n*-デカンを内部標準物質として用い GC にて収率を算出した。

## 基質検討

キシレン (1.0 mL) に基質 (0.3 mmol)、rGO (100 w%) を加え、酸素雰囲気下 100 °C にて 12 h 攪拌した。反応後、反応溶液に水と酢酸エチルを加え、反応を停止させた。有機相を回収し、溶媒を留去したのちカラムクロマトグラフィーで精製し、減圧下乾燥させた。

生成物 (**6b**, **6d**, **6e**, **6f**, **6g**, **6h**, **6i**) の構造は <sup>1</sup>H-NMR にて分析し、市販品とスペクトルが一致していることを確認した。

## ESR による活性ラジカル種の同定実験

キシレン (1.0 mL) にインドリン (35.7 mg, 0.3 mmol)、炭素 (35.7 mg) を加え、100 °C にて酸素ガスをバブリングさせた。30 min 後、DMPO (33.9 mg, 0.3 mmol) を加え、反応液をメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液を ESR にて分析した。

## 第4章第3節に関する実験

### 触媒担体の調製と元素分析

#### GO の調製

グラファイト (3.0 g) に 95%硫酸 (75 mL) を加え、氷浴を使って 10 °C 以下になるまで冷却した。そこに過マンガン酸カリウム (9.0 g) を少しずつ加えた。反応液を 35 °C で 2 h 攪拌した。その後、反応液の温度が 50 °C を超えないように水 (75 mL) を少しずつ反応液に加えた。30%過酸化水素水 (7.5 mL) を加え、室温にて 30 min 攪拌した。得られる GO 分散液を水を洗浄溶媒として遠心分離し洗浄した。得られた GO 分散液は密度を測定し、分散液のまま実験に使用した。

#### rGO の調製

GO (2.0 g) を水 (200 mL) に分散させ、ヒドラジーン水和物 (2.0 mL) を加えた。反応液を 90 °C にて 2 h 攪拌した。反応後 rGO はろ過・洗浄後、凍結乾燥にて乾燥させた。

#### GO, rGO の元素分析

乾燥させた GO あるいは rGO に対し CHNS 元素分析を行った。GO と rGO は第4章第2節で調製したものと同一ものを使用している。CHNS 元素分析の結果を Table S.1 に示す。

Table S.1 GO と rGO の元素組成

| Sample name | C (w%) | H (w%) | N (w%) | S (w%) | O (w%) |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| GO          | 46.0   | 2.4    | N.D.   | 1.6    | 50.1   |
| rGO         | 84.4   | 1.1    | 2.1    | 0.4    | 12.0   |

### 触媒の調製

#### 触媒の調製と構造解析

GO あるいは rGO (600 mg) を 50%エタノール水溶液 (80 mL) に分散させた。THF (5 mL) に溶解させた Pd(OAc)<sub>2</sub> (12.7 mg) を少しずつ加え 1 h 攪拌した。その後、遠心分離で洗浄し Pd(II)/GO, Pd(II)/rGO を回収した。Pd(II)/GO, Pd(II)/rGO を 50%エタノール水溶液 (80 mL) に分散させ水素雰囲気下 30 min 攪拌した。その後、遠心分離し溶媒を除き水に再分散させた。再度、遠心分離し上澄み液を除

いた後、凍結乾燥させて Pd(0)/GO, Pd(0)/rGO を調製した。調製した触媒は XPS, TEM により構造解析を行った。TEM は触媒をエタノールに分散させたのち、グリッドに添加して乾燥させた後、観察を行った。

### **Pd 担持量の測定**

Pd の担持量は Pd(II)/GO あるいは Pd(II)/rGO を調製し、遠心分離した際の上澄み液中に含まれる Pd 量を原子吸光法により分析した。原子吸光は 277.8 nm のランプ波長で測定した。これにより吸着していない Pd 量を算出し、これを Pd の総添加量から減じることによって吸着した Pd 量、すなわち担持された Pd 量を算出した。

### **触媒活性の評価**

#### **ベンジルアルコールの酸化反応**

ベンジルアルコール (32.4 mg) をキシレン (2 mL) に溶解し、各触媒 (3.2 mg) を加え、100 °C で酸素雰囲気下 24 h 攪拌した。反応後、反応液は *n*-ドデカンで内部標準物質として用い、GC にて分析し収率を求めた。

#### **接触水素化反応**

基質 (0.3 mmol) をエタノール (4.2 mL) に溶解し、Pd(0)/GO あるいは Pd(0)/rGO (3.2 mg, Pd: 0.1 mol%) を加え、室温で水素雰囲気下攪拌した。*n*-ドデカンで内部標準物質として用い、GC にて分析し収率を求めた。

### **Pd 価数の雰囲気応答性の測定**

#### **In situ XAFS 測定**

酢酸パラジウム (12.6 mg) をテトラヒドロフラン (3 mL) に溶解させた。GO あるいは rGO (600 mg) を 50%エタノール水溶液 (80 mL) に分散させ、ここに酢酸パラジウム/THF 溶液を少しずつ滴下した。室温で 1 時間攪拌した後、XAFS 測定を行った。XAFS のビームラインは高エネルギー加速器研究機構の PF-AR NW10A を利用した。調製した触媒の分散液に対し各種ガスを時間経過ごとに切り替えながらバブリング処理した。反応液中で起こる Pd の価数変化を XAFS 測定し、吸収端位置から価数を算出した。

引用文献

1. H. Tohma, H. Morioka, S. Takizawa, M. Arisawa and Y Kita, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 345–352.
2. M. V. Sargent and P. O. Stransky. *J. Chem. Perkintrans.* **1983**, *1*, 231–239.
3. H. Naarmann, M. Hanack, R. Mattmer, *Synthesis*, **1994**, *5*, 477–478.
4. K. Wongma, N. Bunbamrung and T. Thongpanchang, *Tetrahedron*, **2016**, *72*, 1533–1540.
5. L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige and R. Rathore, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 4748–4760.
6. L. M. Rossiter, M. L. Slater, R. E. Giessert, S. A. Sakwa and R. J. Herr, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 9554–9557.
7. P. M. Navajas, N. G. Asenjo, R. Santamaría, R. Menéndez, A. Corma and H. García, *Langmuir*, **2013**, *29*, 13443–13448.