

氏名	森本 直樹
授与した学位	博士
専攻分野の名称	薬科学
学位記授与番号	博甲第 5513 号
学位授与の日付	平成 29 年 3 月 24 日
学位授与の要件	医歯薬学総合研究科 薬科学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)
学位論文の題目	精密有機合成を指向した 酸化グラフェン触媒の開発

学位論文の要約

【背景・目的】

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。とくに、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分子触媒に比べ、固体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目指した。GO 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 の構造や官能基を変えることにした。このために、GO が形成されるメカニズムの解明や、GO を化学修飾する方法を確立することにした。

【実験方法】

グラファイトの酸化過程は X 線回折 (XRD)、エックス線吸収端近傍構造 (XANES) によるその場観察を行い、グラファイトの構造、酸化剤である過マンガン酸カリウムの価数の経時変化を追跡した。反応系中のマンガン種の挙動は原子吸光法、7 価のマンガンの消費量は UV-Vis、GO の酸素含有量は CHNS 元素分析を用いて分析した。

酸素含有量を制御して合成した各 GO 類の酸素官能基の定性解析、定量解析は X 線光電子分光 (XPS)、結晶構造の解析は XRD を用いて行った。

GO 類を用いた有機化学反応開発では CHNS 元素分析、XPS、電子スピン共鳴 (ESR)、XANES を用い、反応中あるいは反応前後での触媒の構造変化の解析、反応メカニズムの解明を行った。

【結果と考察】

1. GO 合成メカニズムの解明

In situ XRD において、グラファイトの酸化反応開始後、1 min でグラファイト由来のピークが消失し、代わりに低角側にグラファイトと同程度のピーク強度を保った新たなピークが確認された (図 1 a)。このピークの強度は時間経過ごとに減少することが確認され、マンガンのグラファイト層間へのインターカレーションやグラファイトの酸化により結晶構造が破壊されることが示唆された。

反応系中におけるマンガンの挙動を原子吸光分析にて確認したところ溶液中に溶存して存在するマンガン量は時間経過ごとに減少することが確認された。これはマンガンがグラファイトの層間にインターカレートしたためであり、XRD における GIC ピーク強度が低下した結果と一致している (図 1 b)。UV-Vis と CHNS 元素分析を用いて 7 価のマンガンの消費量とグラファイトへの酸素導入量を計測したところ、時間経過ごとに 7 価のマンガンは消費され、グラファイトへの酸素導入量が増加することが確認された (図 1c)。XANES 分析により、

反応溶液中のマンガンの価数変化を分析したところ酸化反応終了時にマンガンは 3 価まで還元していることが確認された (図 1 d)。

機器分析の結果から添加した 7 価のマンガンの大部分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 価まで還元されることが明らかになった。この結果に従い、GO に導入された理論上の酸素含有量を算出すると 37.8 w% だった。得られた GO を元素分析、熱重量測定 (TGA) を用いて実質の酸素含有量を測定すると 31.6 w% であったことから 84% の効率で過マンガン酸カリウム由来の酸素が GO に転写されることが確認された。

酸化反応後、水を加えることでグラファイトの層間にインターカレートしていた 3 価のマンガンは層間から放出され、過酸化水素により水溶性の 2 価マンガンの交換される (図 1b, d)。その後、精製・剥離処理によりマンガンや硫酸は除去され GO が得られる。

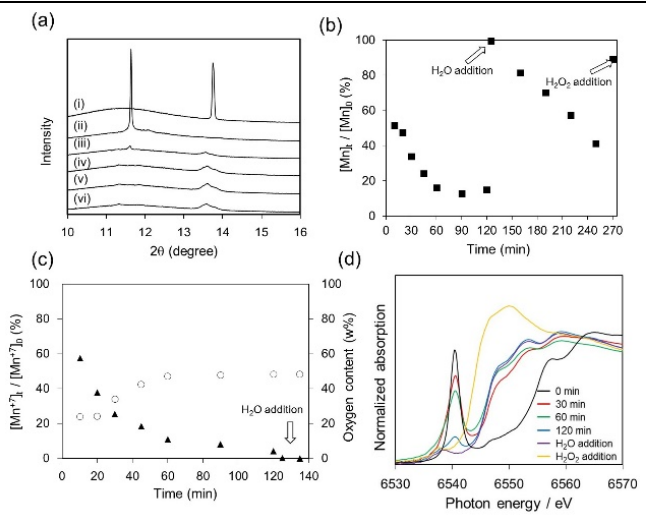


図 1. (a) In situ XRD によるグラファイトピークの推移, (i) 0 min, (ii) 1 min, (iii) 30 min, (iv) 60 min, (v) 90 min, (vi) 120 min. (b) GO 合成における溶液中 Mn 濃度の経時変化, (c) ▲: GO 合成における 7 価マンガンの経時変化, ○: グラファイトに導入される酸素量の経時変化 (d) In situ XANES による反応溶液中の Mn の価数の経時変化

2. GO の酸素含有量の制御方法の開発

グラファイトの酸化段階で添加する過マンガン酸カリウム量を制御することで GO 中の酸素含有量を約 5 w% 刻みで制御した (図 2a)。XPS, XRD を用いて各酸素含有量の GO の酸素官能基組成の変化、炭素シートの積層構造の変化を分析したところ、酸化段階で酸素含有量を制御した GO (oGO) の低酸素含有量領域ではグラファイトに由来する炭素シートの積層構造が確認された。酸素含有量が増加するにしたがってグラファイト由来のピークは減少し、代わりに 2θ = 10° 付近に GO に由来するピークが出現した (図 2c)。XPS では酸素含有量が

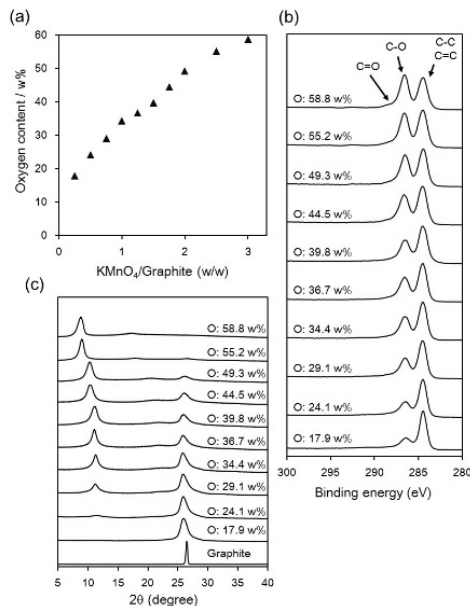


図 2. (a) 過マンガン酸カリウム添加量と oGO の酸素含有量の関係, 各 oGO の (b) XPS, (c) XRD スペクトル

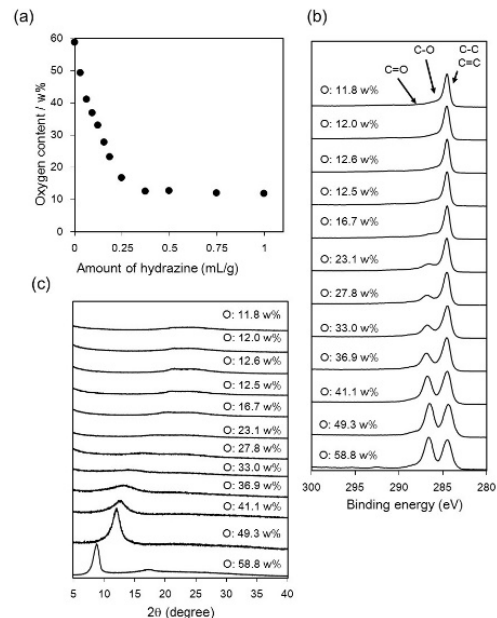


図 3. (a) GO の還元におけるヒドラジン量と rGO の酸素含有量の関係, 各 rGO の (b) XPS, (c) XRD スペクトル

増加するにつれて炭素-酸素 (C-O) 結合に由来するピークが顕著に増加することが確認された (図 2b)。

次に高度に酸化した GO を還元剤であるヒドラジンの量を調節して還元処理し、得られる還元型 GO (rGO) の酸素含有量を分析した。結果、ヒドラジン添加量を増加させるにしたがって、酸素含有量は減少し、5 w%刻みで酸素含有量を制御できることを見出した (図 3a)。XRD を用いて合成した各 rGO を分析したところ、酸素含有量が低下するにしたがって GO のピークは消失することが分かった (図 3c)。また、還元してもグラファイト性のピークは確認できないことからグラファイトのような積層構造は形成されていないことが分かった。また XPS では酸素含有量の低下に伴い、C-O 結合領域の減少が確認された (図 3b)。

調製した各 GO のメチレンブルー吸着量、セシウムイオン吸着量、電気伝導性、キャパシタンス特性、酸化活性などを評価し、各物性と酸素含有量の関係を明らかにした。

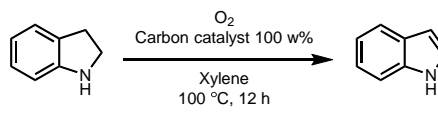
2. rGO を利用した触媒的酸化反応の開発

rGO がインドリンの脱水素化反応を進行させることを見出した (Table 1, Entry 1)。GO や活性炭を用いた場合でもそれぞれ 60%, 47%の収率で反応が進行することが確認できた (Table 1, Entry 2, 3)。反応を Ar 雰囲気下で行うと rGO では反応はほとんど進行しなかったが、GO を用いた場合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 1, Entry 4, 5)。従って rGO は分子状酸素を酸化剤とした酸化触媒として機能していることが確認できた。

反応前後の rGO の構造解析を XPS, 元素分析を用いて行ったところ反応前後で構造や化学組成の変化は確認されなかった (図 4a, b)。一方、反応後の GO の XPS スペクトルでは酸素官能基に対応する 286 eV 付近のピークが減少していることが確認された (図 4c, d)。したがって GO は自身の酸素官能基を酸化剤としてインドリンの脱水素化反応を進行させていると考えられる。

rGO を触媒として用いた時の酸化活性種の同定を 5,5-Dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide (DMPO) を用いて行った。反応後、反応溶液に DMPO を添加することで活性酸素種を捕捉することが可能であり、その構造は ESR を用いて同定することができる。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 付加体に対応するピークが確認された (図 5)。一方、触媒を添加しない場合や GO を用いた場合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酸化反応を進行させる触媒であることが確認された。

Table 1. 反応条件の検討



Entry	Carbon	Yield (%) ^a
1	rGO	78
2	GO	60
3	Activated carbon	47
4 ^b	rGO	1
5 ^b	GO	58

^a: GC yield, ^b: Ar atmosphere

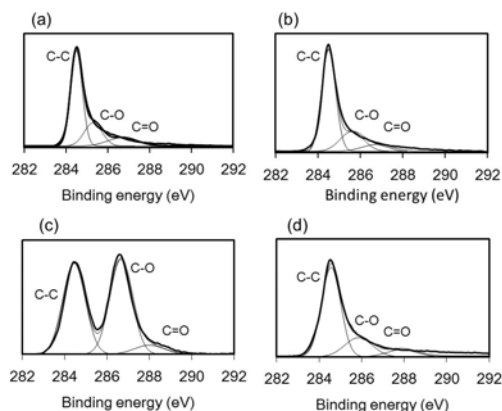


図 4. XPS スペクトル(C 1s 領域) rGO: (a)反応前, (b)反応後, GO: (c)反応前, (d)反応後

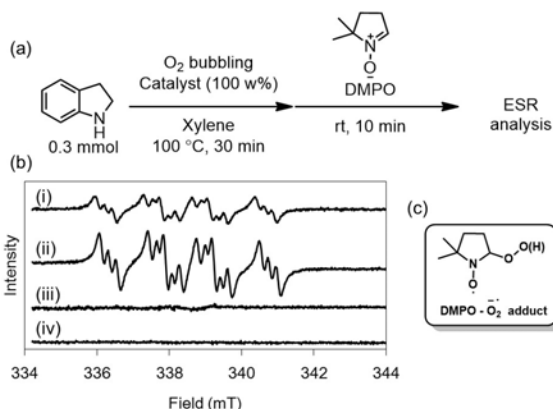


図 5. (a) ESR 測定試料の調製手順, (b)反応液の ESR スペクトル(i)活性炭, (ii) rGO, (iii) GO, (iv)なし, (c), DMPO-スーパーオキシドラジカル付加体の化学構造

3. Pd/GO, Pd/rGO 触媒の接触水素反応への応用

2 価の Pd を GO あるいは rGO と複合化し Pd(II)/GO, Pd(II)/rGO 触媒を調製した。これらの複合化触媒の Pd の価数の雰囲気応答性を XANES を用いて分析した。各試料を水素ガスで処理することで、Pd/GO, Pd/rGO の Pd の平均価数は 0.3 価まで低下し、Pd メタルが形成されたことが確認された (図 6)。ここに酸素ガス処理、水素ガス処理を順次行い Pd 価数の変動を測定した。結果、Pd/GO 触媒では酸素ガス処理を行っても価数の変動はなく Pd メタルの状態を維持した。一方、Pd/rGO は酸素ガス処理により Pd 価数は約 0.8 価まで増加した。続いて水素ガス処理を行うことで価数は低下し、再び Pd メタルを形成した。

以上のことから Pd/rGO は Pd/GO に比べて高い酸化反応応答性を示すことが確認され、高い反応性を有していることが示唆された。実際にこれらの触媒を α,β -不飽和カルボニル化合物の接触水素化反応に応用したところ価数変化の乏しい Pd/GO 触媒ではオレフィンのみが選択的に水素化されたのに対し、Pd/rGO 触媒ではオレフィン以外にカルボニル基が還元されアルカン体が得られた (Scheme 1)。Pd/GO, Pd/rGO のこれらの物性や反応性の差異は担体である GO, rGO に存在する酸素官能基と Pd 粒子の配位効果の程度に起因すると考えられる。

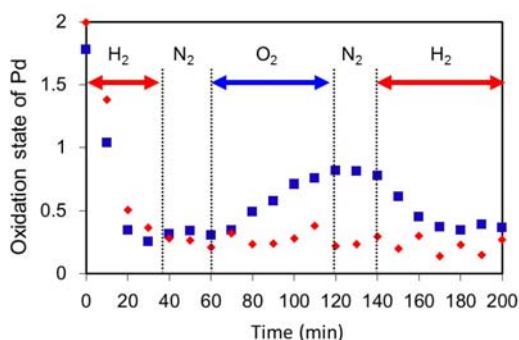
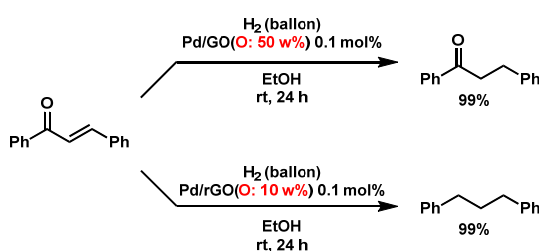


図 6. Pd/GO 及び Pd/rGO 触媒における Pd の価数の雰囲気応答性 (◆: Pd/GO, ■: Pd/rGO)



Scheme 1. Pd/GO あるいは Pd/rGO を用いた chalcone の接触水素化反応

【結論】

GO の合成メカニズムに基づく合成方法の最適化, GO の酸素含有量制御方法の開発を行った。GO の物性と酸素含有量の関係を把握し, 有機化学反応へ応用した。

3 参考論文および関連文献

【参考論文】

- 1) Real-Time, In Situ Monitoring of the Oxidation of Graphite: Lessons Learned
N. Morimoto, H. Suzuki, Y. Takeuchi, S. Kawaguchi, M. Kunisu, C. W. Bielawski, and Y. Nishina
Chem. Mater. (IF: 9.407) Accepted
- 2) Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications.
N. Morimoto, T. Kubo and Y. Nishina
Sci. Rep., **6**, 21715 (2016). (IF: 5.228)
- 3) Carbon-Catalyzed Dehydrogenation of Indolines: Detection of Active Intermediate and Exploration of High-Performance Catalyst
N. Morimoto, Y. Takeuchi and Y. Nishina
Chem. Lett., **45**, 21-23 (2016). (IF: 1.550)

【関連文献】

- 1) Palladium on graphene: the in situ generation of a catalyst for the chemoselective reduction of α,β -unsaturated carbonyl compounds.
N. Morimoto, S. Yamamoto, Y. Takeuchi and Y. Nishina
RSC Adv., **3**, 15608-15612 (2013). (IF: 3.289)