



平成28年5月12日
岡山大学

グラフェンと有機合成を同時に行う新たな合成法を発見

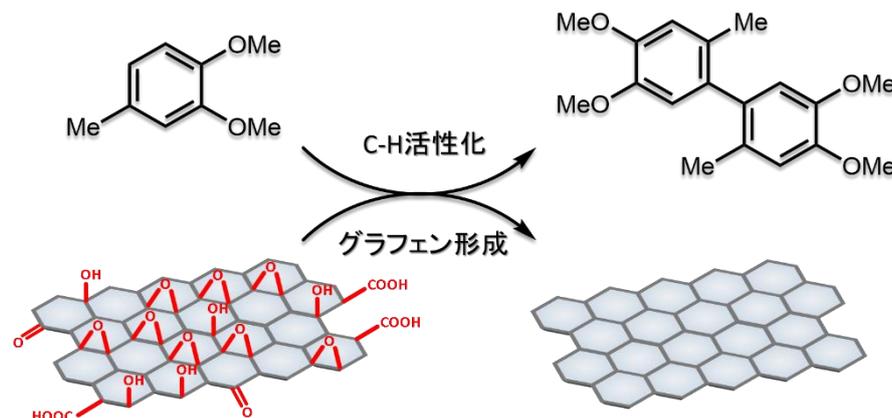
岡山大学異分野融合先端研究コアの仁科勇太准教授らの研究グループは、非常に薄い炭素シート（酸化グラフェン）と、有機化合物（ベンゼン類）を混合すると、グラフェンの形成反応とベンゼン類の炭素—水素（C-H）結合の活性化反応¹⁾が同時に起こることを見いだしました。本研究成果は5月16日（英国時間午前10時）、イギリスの科学雑誌『*Scientific Reports*』の Accepted Article にオンライン速報として掲載されました。

これまで同様の C-H 結合の活性化反応を行うためには、金属酸化物や超原子価ヨウ素などが必要で、反応後にはこれらの還元体が副生成物として生じるという問題がありました。

本成果による C-H 結合の活性化反応は、有用なグラフェンを得つつ、機能性有機分子を合成することができます。さらに、酸化グラフェンやグラフェンは固体であるため簡便に除去でき、医薬品や有機電子材料など、超高純度が求められる化合物の合成に適した C-H 結合の活性化剤になると期待されます。本研究成果は特許出願済であり、現在、工業化などの社会実装に向けた取り組みを進めています。

<本研究のポイント>

- ・ C-H 結合の活性化反応は、これまで金属酸化物や超原子価ヨウ素などが必要だったが、それらの還元体が副生成物として生じる問題があった。
- ・ 酸化グラフェンとベンゼン類を混合し、グラフェンの形成反応と機能性有機分子の合成を同時に行う新たな合成法を発見した。また、生成したグラフェンはスーパーキャパシタの電極として優れた性能を持つ。
- ・ 酸化グラフェンは、医薬品や有機電子材料など、超高純度が求められる化合物の合成に適した活性化剤になると期待される。



C-H 活性化反応とグラフェン形成の同時進行



PRESS RELEASE

<業績>

岡山大学異分野融合先端研究コアの仁科勇太准教授らの研究グループは、酸化グラフェンの酸化剤としての性質に着目し、ベンゼン類の炭素—水素結合を酸化して新たな炭素—炭素結合を形成することに成功。同時に酸化グラフェンはグラフェンに還元され、導電性やキャパシタ特性を示すことを世界で初めて見いだしました。

① 酸化グラフェンの酸化剤としての性質

酸化グラフェンは、還元することでグラフェンになるため、グラフェンの前駆体として期待されています。その還元方法は、加熱・光・還元剤との化学反応が主に用いられ、本研究グループは、還元剤との反応によるグラフェンの合成に着目しました。（酸化グラフェンが還元されるということは、相手（＝還元剤）を酸化することになります。）

これまで、酸化グラフェンがアルコールなどの酸化を進行させることは知られていました。しかし、アルコールの酸化は容易であり、わざわざ酸化グラフェンを使わなくとも簡単に進行します。本研究では、より難易度が高く、かつ世の中に求められている C-H 結合の活性化反応をターゲットとしました。

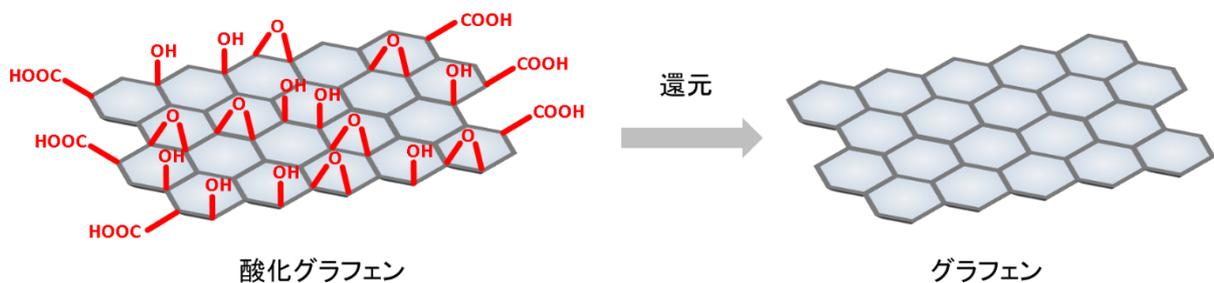


図 1. 酸化グラフェンの還元

② C-H 結合の活性化反応

従来、ベンゼン類の炭素—水素結合を酸化して、新たな炭素—炭素結合を形成する C-H 結合の活性化反応には、金属酸化物や超原子価ヨウ素を酸化剤として用いる必要がありました。しかし、反応後にはこれらの還元体が副生成物として生じるという問題がありました

今回、本研究グループは反応条件を精査し、酸化グラフェンを酸化剤として代替することに成功。副反応が起こらず、目的の生成物を高い収率で得ることができました。さらに、本反応により得られる化合物は、有機機能性材料に多くみられるビフェニル骨格²⁾を有していました。

また、重水素ラベル化³⁾したベンゼン類を用いて、反応メカニズムの解析を実施したところ（図 2(1)）、従来の反応（図 2(2)）とは異なるラジカル種⁴⁾を形成していることも明らかになりました。



PRESS RELEASE

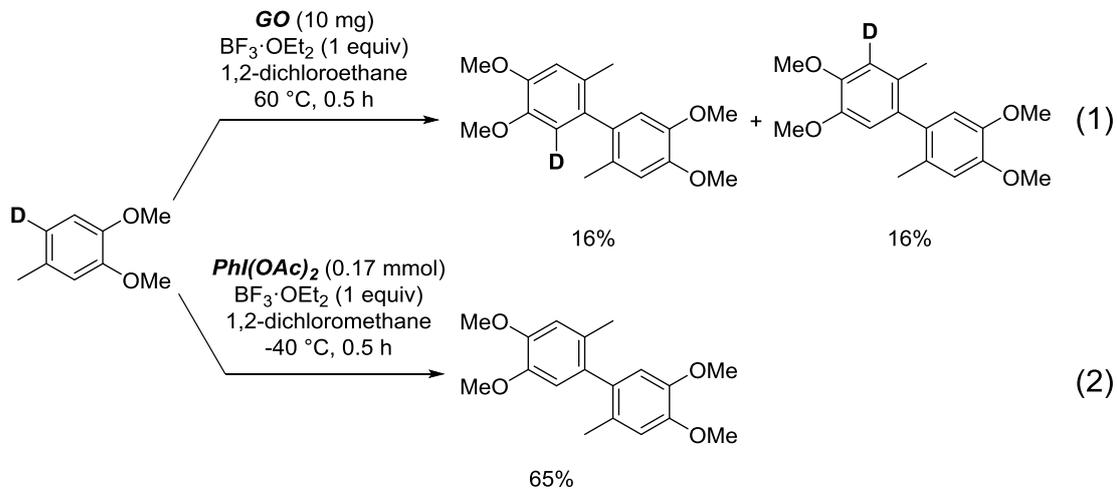


図 2. 酸化グラフェン (GO) と超原子価ヨウ素 ($\text{PhI}(\text{OAc})_2$) を用いた時の比較

③ 得られたグラフェンの特性

酸化グラフェンが還元されて生じたグラフェンは、高い導電性を有しており、比表面積も大きいことから、スーパーキャパシタの電極として優れた性能を有していることが明らかになりました。つまり本反応は、機能性有機分子の合成とグラフェンの形成を同時に進行させる画期的な成果といえます。

<背景>

本研究グループは、2012 年以降、炭素原子と酸素原子を主として含む 2 次元シート材料「酸化グラフェン」の効率的合成法の確立と用途開拓を行っています。酸化グラフェンは、安価かつ大量に存在するグラファイト（黒鉛）を酸化することにより得られ、炭素原子 1 個の厚みからなる材料です。二次電池、透明導電膜、触媒、環境浄化材、潤滑剤などの幅広い用途を開拓する取り組みが盛んに行われています。

JST や NEDO プロジェクトで酸化グラフェンの大量合成や機能化について精力的に研究を行い、社会実装を目指した研究を行っています。

<見込まれる成果>

反応に用いるベンゼン類の構造を変えると、2 分子が結合するだけでなく他分子が連続的に結合したポリマーも得られます。また、同じ分子同士ではなく、異なる分子間での反応も行うことができ、クロスカップリング反応⁵⁾に展開することも可能です。

従来用いられている超原子価ヨウ素は、反応後に副生成物を生じてしまい、その除去が困難です。一方、酸化グラフェンやグラフェンは固体であるため簡便に除去できます。医薬品や有機電子材料など、超高純度が求められる化合物の合成に適した酸化剤になると期待されます。

同時に得られるグラフェンについても、スーパーキャパシタの電極のみならず、触媒・潤滑剤・樹脂補強剤等の広い用途への展開が期待されます。



PRESS RELEASE

<特許出願状況>

仁科勇太・森奥久実加“芳香族化合物を酸化的カップリングさせる方法、この方法に用いる酸化剤及び酸化剤として用いた酸化薄片化黒鉛”特願 2015-153716, 2015年8月3日, 岡山大学

<論文情報>

タイトル: Concurrent Formation of Carbon–Carbon Bonds and Functionalized Graphene by Oxidative Carbon-Hydrogen Coupling Reaction

著者: Kumika Morioku, Naoki Morimoto, Yasuo Takeuchi and Yuta Nishina*

誌名: *Scientific Reports*, 2016

発表論文はこちらからご確認いただけます

<http://www.nature.com/articles/srep25824>



仁科 勇太 准教授

<お問い合わせ>

岡山大学異分野融合先端研究コア

准教授 仁科 勇太

(電話番号) 086-251-8718

(FAX番号) 086-251-8718

(URL) <http://www.tt.vbl.okayama-u.ac.jp/>



PRESS RELEASE

<用語解説>

1) 炭素—水素 (C-H) 結合の活性化反応 :

結合エネルギーが小さい炭素—ハロゲン結合を活性化することで、新たな結合を形成するのが有機合成の通例でした。しかしこの場合、わざわざ原料にハロゲンを導入しておかなければなりませんし、反応後にはハロゲンが副生成物として生じてしまいます。C-H 結合は、結合エネルギーが大きいため活性化は困難ですが、有機化合物に含まれる最もありふれた結合であり、反応後にも副生成物がほとんど生じません。そのため、次世代の有機合成反応として大いに期待されています。

2) ビフェニル骨格 :

ベンゼン環 (フェニル基) が連結した骨格であり、有機電子材料などに多く含まれます。「ビ」とは「2つ」という意味です。本研究では2つのベンゼン環が結合した化合物を主に合成しています。

3) 重水素ラベル化 :

通常有機化合物には、水素 (原子量 1) がほとんどですが、重水素 (原子量 2) を人為的に導入 (ラベル化) することで、活性化される水素の位置などを決定することができます。

4) ラジカル種 :

通常有機分子中では、電子が2つペアになって安定化しています。ペアを形成していないものをラジカルと呼び、非常に反応性が高い状態です。

5) クロスカップリング反応 :

2種類の異なる化合物を結合する反応のことです。同じ化合物同士が結合する場合を「ホモカップリング」と呼びます。クロスカップリングはホモカップリングに比べ、多様な構造の分子を合成することができます。本研究での多くの場合はホモカップリングですが、原料の構造をうまく選ぶとクロスカップリングを達成することができました。