

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-533219

(P2013-533219A)

(43) 公表日 平成25年8月22日 (2013.8.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07B 41/00 (2006.01)</b>	C07B 41/00	4C023
<b>C07C 45/34 (2006.01)</b>	C07C 45/34	4C055
<b>C07C 49/784 (2006.01)</b>	C07C 49/784	4G169
<b>C07C 49/84 (2006.01)</b>	C07C 49/84 C	4H006
<b>C07C 49/813 (2006.01)</b>	C07C 49/813	4H039
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 71 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-512272 (P2013-512272)  
 (86) (22) 出願日 平成23年5月27日 (2011.5.27)  
 (85) 翻訳文提出日 平成24年12月27日 (2012.12.27)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/038334  
 (87) 国際公開番号 W02011/150329  
 (87) 国際公開日 平成23年12月1日 (2011.12.1)  
 (31) 優先権主張番号 61/440,574  
 (32) 優先日 平成23年2月8日 (2011.2.8)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 61/349,378  
 (32) 優先日 平成22年5月28日 (2010.5.28)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 512307631  
 グラフエア, インク.  
 アメリカ合衆国 78754 テキサス州  
 オースチン ヘッドウェイ・サークル  
 1624  
 (74) 代理人 100082072  
 弁理士 清原 義博  
 (72) 発明者 ビエラウスキ, クリストファー ダブリュ  
 ー.  
 アメリカ合衆国 78741 テキサス州  
 オースチン 3105 エス. アイ-3  
 5 シャープ2070

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学変化のための炭素触媒

## (57) 【要約】

本開示は、触媒活性の炭素触媒、例えば、様々な化学変化に使用するに適した酸化グラフェンまたは酸化黒鉛の触媒に関する。1つの実施形態において、それは、化学反応の触媒作用を可能にするのに十分な時間および温度で、十分な量の酸化グラフェンまたは酸化黒鉛がある状態で、有機分子を反応させることによって、有機分子の化学反応を触媒する方法に関する。他の実施形態によると、反応は、酸化反応、水和反応、脱水素反応、縮合反応、または重合反応であり得る。幾つかの反応は、自己-タンデム反応を含み得る。本開示は、有機分子の反応を触媒するのに十分な量で、有機分子と酸化グラフェンまたは酸化黒鉛を接触させる反応混合物をさらに提供する。

【選択図】 図1

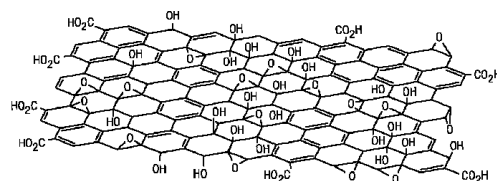


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機化合物を化学的に変化させるための方法であって、該方法は、

(a) 有機化合物を触媒活性の炭素触媒と接触させる工程；および

(b) 該有機化合物を該触媒活性の炭素触媒の助けによって変化させ、反応生成物と、使用済みの炭素触媒または部分的に使用済みの炭素触媒との混合物を形成する工程を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

前記触媒活性の炭素触媒が、グラファイトの酸化形であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

前記触媒活性の炭素触媒が、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記触媒活性の炭素触媒が、酸化した炭素含有物質であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記触媒活性の炭素触媒が、約  $3150\text{ cm}^{-1}$ 、 $1685\text{ cm}^{-1}$ 、 $1280\text{ cm}^{-1}$ 、または  $1140\text{ cm}^{-1}$  で、1 つ以上の FT-IR 特性によって特徴付けられることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

前記触媒活性の炭素触媒が不均一触媒であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記触媒活性の炭素触媒が、分散によって中性である反応溶液 pH を反応混合物中に提供することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記触媒活性の炭素触媒が、分散によって酸性である反応溶液 pH を反応混合物中に提供することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 9】

前記触媒活性の炭素触媒が、分散によって塩基性である反応溶液 pH を反応混合物中に提供することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記変化が酸化であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記有機化合物が第 2 アルコールを含み、前記変化が酸化であり、および前記反応生成物がケトンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記有機化合物が第 1 アルコールを含み、前記変化が酸化であり、および前記反応生成物がアルデヒドであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

40

## 【請求項 13】

前記有機化合物が非置換型、一置換のアルキンを含み、前記変化が水化であり、および前記反応生成物がケトンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記有機化合物が二置換のアルキンを含み、前記変化が水化であり、前記反応生成物がケトンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 15】

前記有機化合物がニトリルを含み、前記変化が水化であり、および前記反応生成物がカルボン酸であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 16】

50

前記有機化合物がアルコールまたはアルデヒドを含み、および前記変化が、アルキンまたはメチルケトンとの縮合を形成する C - C 結合であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記 C - C 結合の形成が、自己 - タンデムの酸化 - 水化 - アルドール共役反応の一部を含むことを特徴とする、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記有機化合物がオレフィンを含み、前記変化が酸化であり、および前記反応生成物がジオンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

前記有機化合物がオレフィンを含み、前記変化が水化であり、前記反応生成物がアルコールであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

前記オレフィンが、非置換、一置換、二置換、三置換または四置換のオレフィンであることを特徴とする、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 21】

前記オレフィンが、シスオレフィンまたはトランスオレフィンであることを特徴とする、請求項 17 または請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

前記有機化合物がイミンを含み、前記変化が酸化であり、および前記反応生成物が、アルデヒド、カルボン酸または N - オキシドであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 23】

前記有機化合物がメチルベンゼンであり、前記変化が酸化であり、および前記反応生成物がベンズアルデヒドであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 24】

前記有機化合物が二置換のメチレンを含み、前記変化が酸化であり、および前記反応生成物がケトンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 25】

前記有機化合物が、飽和した又は部分的に飽和した炭素環式化合物または複素環式化合物を含み、前記変化が芳香族化または脱水素化であり、および前記反応生成物が芳香族部分であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 26】

前記有機化合物がチオールを含み、前記変化が酸化であり、および前記反応生成物がジスルフィドであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 27】

前記有機化合物がスルフィドを含み、前記変化が酸化であり、前記反応生成物がスルホキシドであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 28】

前記有機化合物が窒素含有複素環式化合物を含み、前記変化が酸化であり、および前記反応生成物が N - オキシドであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 29】

前記有機化合物がアミンを含み、前記変化が酸化であり、および前記反応生成物が、N - オキシド、ニトロソ化合物、ニトロ化合物またはジアゾ化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 30】

前記有機化合物が、少なくとも 1 つの  $sp^3$  混成の C - H 結合を有し、および前記変化が、前記酸化グラフェンまたは酸化グラファイトによる該  $sp^3$  混成の C - H 結合の活性化を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 31】

10

20

30

40

50

前記有機化合物が、少なくとも1つの $sp^2$ 混成のC-H結合を有し、および前記変化が、前記酸化グラフェンまたは酸化グラファイトによる該 $sp^2$ 混成のC-H結合の活性化を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項32】

前記酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒が、少なくとも0.0001重量%の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項33】

有機化合物の酸化、水化または縮合後に、前記酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒を再生成する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

10

【請求項34】

前記有機化合物が、少なくとも1秒間及び/又は少なくとも0の温度で、前記酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒と接触させられることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項35】

前記酸化グラフェンまたは酸化グラファイトまたは炭素触媒が、1ppm未満の遷移金属を有することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項36】

前記酸化グラフェンまたは酸化グラファイトまたは炭素触媒が、5ppb未満の遷移金属を有することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

20

【請求項37】

前記酸化グラフェンまたは酸化グラファイトまたは炭素触媒が、50ppb未満の遷移金属を有することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項38】

前記反応生成物が、薬学的試薬または薬学的試薬を製造するための中間物であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項39】

前記反応生成物が、ブチルアルデヒド、ブタン酸、ヘキサナール、ヘキサン酸、ベンズアルデヒド、安息香酸、シクロヘキサノン、アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ナフタレン、ベンジル、プロピルフェニルケトン、ベンジルフェニルケトン、4,4'-ジアセチルベンゼン、メチルオクチルケトン、メチルエチルケトン、ホルムアルデヒド、ギ酸、二酸化炭素、一酸化炭素、アセトアルデヒド、エタン酸、フェナントレン、ベンゼン、アントラセン、アントラキノン、またはフルオレノンから成る群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

30

【請求項40】

酸化グラフェンまたは酸化グラファイトが本質的にない反応生成物を生成するために、前記反応生成物と、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトとの混合物の濾過または遠心分離をさらに含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項41】

前記酸化グラフェンまたは酸化グラファイトが、水酸基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、エポキシド基、ペルオキシド基、ペルオキシ酸基、アルデヒド基、ケトン基、エーテル基、カルボン酸基またはカルボキシラト基、ペルオキシド基またはヒドロペルオキシド基、ラクトン基、チオラクトン、ラクタム、チオラクタム、キノン基、

40

無水物基、エステル基、炭酸塩基、アセタール基、ヘミアセタール基、ケタール基、ヘミケタール基、アミナール、ヘミアミナール、カルバマート、イソシアネート、イソチオシアネート、シアナミド、ヒドラジン、ヒドラジド、カルボジイミド、オキシム、オキシムエーテル、N-複素環式化合物、N-オキシド、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、セミカルバゾン、チオセミカルバゾン、尿素、イソ尿素、チオ尿素、イソチオ尿素、エナミン、エノールエーテル、脂肪族、芳香族、フェノール類、チオール、チオエーテル、チオエ

50

ステル、ジチオエステル、ジスルフィド、スルホキシド、スルホン、スルトン、スルフィ  
ン酸、スルフェン酸、スルフェン酸エステル、スルホン酸、亜硫酸塩、硫酸塩、スルホン  
酸塩、スルホンアミド、ハロゲン化スルホニル、チオシアン酸塩、チオール、チアール、  
S - 複素環式化合物、シリル、トリメチルシリル、ホスフィン、リン酸塩、リン酸アミド  
、チオリン酸塩、チオリン酸アミド、ホスホン酸塩、亜ホスフィン酸エステル、亜リン酸  
塩、リン酸エステル、ホスホン酸ジエステル、ホスフィンオキシド、アミン、イミン、ア  
ミド、脂肪族アミド、芳香族アミド、ハロゲン、クロロ、ヨード、フルオロ、ブロモ、ハ  
ロゲン化アシル、フッ化アシル、塩化アシル、臭化アシル、ヨウ化アシル、シアン化アシ  
ル、アジ化アシル、ケテン、アルファ - ベータの不飽和エステル、アルファ - ベータの不  
飽和ケトン、アルファ - ベータの不飽和アルデヒド、無水物、アジ化物、ジアゾ、ジアゾ  
ニウム、硝酸、硝酸エステル、ニトロソ、ニトリル、亜硝酸塩、オルトエステル基、オル  
トカルボネートエステル基、O - 複素環式化合物、ボラン、ボロン酸、ボロン酸エステル  
から選択される複数の官能基を有することを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

10

**【請求項 4 2】**

前記変化が、触媒活性の酸化グラフェンまたは触媒活性の酸化グラファイトまたは触媒  
活性の炭素触媒の量に関係して、触媒性または化学量論的であることを特徴とする、請求  
項 1 乃至 4 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 4 3】**

前記有機化合物が、1 以上の電子吸引基をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 乃至  
4 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

**【請求項 4 4】**

前記有機化合物が、1 以上の電子供与基をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 乃至  
4 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 4 5】**

請求項 1 乃至 4 4 のいずれか 1 項に記載の方法によって形成されることを特徴とする反  
応混合物。

**【請求項 4 6】**

請求項 1 乃至 4 4 のいずれか 1 項に記載の方法によって形成されることを特徴とする反  
応生成物。

**【請求項 4 7】**

少なくとも 1 つの C - H 結合を有する有機化合物を変化させるための方法であって、該  
方法は：

30

( a ) 約  $3150\text{ cm}^{-1}$ 、 $1685\text{ cm}^{-1}$ 、 $1280\text{ cm}^{-1}$ 、または  $1140\text{ cm}^{-1}$  で、1 以上のフーリエ変換赤外分光 ( FT - IR ) の特性を示す、触媒活性の炭素  
触媒を提供する工程；および

( b ) 該有機化合物を該触媒活性の炭素触媒と接触させ、それによって、該有機化合物  
の C - H 結合を変化させ、該炭素触媒を炭素含有表面に変換する工程を含み、該炭素含有  
表面は、約  $3150\text{ cm}^{-1}$ 、 $1685\text{ cm}^{-1}$ 、 $1280\text{ cm}^{-1}$ 、または  $1140\text{ cm}^{-1}$  で、1 以上の減衰した特性を有する FT - IR スペクトルを示すことを特徴とする  
方法。

40

**【請求項 4 8】**

酸化、水化、脱水素化または縮合反応に使用するための反応混合物であって、該反応混  
合物は：

( a ) 有機分子；および

( b ) 該有機分子の酸化、水化、脱水素化または縮合反応を促進するための触媒活性の  
炭素触媒を含み、該炭素触媒が、1 ppm 未満の金属を有することを特徴とする反応混  
合物。

**【請求項 4 9】**

前記炭素触媒が、約  $3150\text{ cm}^{-1}$ 、 $1685\text{ cm}^{-1}$ 、 $1280\text{ cm}^{-1}$  または  $1140\text{ cm}^{-1}$  での、1 以上のフーリエ変換赤外分光 ( FT - IR ) の特性を示すことを

50

特徴とする、請求項 48 に記載の反応混合物。

【請求項 50】

前記触媒が、1000 重量%未満の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを有することを特徴とする、請求項 48 に記載の反応混合物。

【請求項 51】

前記有機分子が、前記有機分子の酸化または重合の間に、前記酸化グラフェンまたは酸化グラファイトまたは炭素触媒によって作用されるように操作可能な 1 以上の C - H 結合を含むことを特徴とする、請求項 48 に記載の反応混合物。

【請求項 52】

前記有機分子がアルケンを含むことを特徴とする、請求項 48 に記載の反応混合物。

10

【請求項 53】

前記アルケンが芳香族アルケンを含むことを特徴とする、請求項 52 に記載の反応混合物。

【請求項 54】

前記アルケンが脂肪族アルケンを含むことを特徴とする、請求項 52 に記載の反応混合物。

【請求項 55】

前記アルケンが、非置換、一置換、二置換、三置換または四置換のアルケンであることを特徴とする、請求項 53 または請求項 54 に記載の反応混合物。

【請求項 56】

前記アルケンが、シスアルケンまたはトランスアルケンであることを特徴とする、請求項 53 または請求項 54 に記載の反応混合物。

20

【請求項 57】

前記有機分子がアルカンを含むことを特徴とする、請求項 48 に記載の反応混合物。

【請求項 58】

前記炭素触媒が、アルコール、アルデヒドまたはカルボン酸へのアルカンの酸化を促進することを特徴とする、請求項 57 に記載の反応混合物。

【請求項 59】

前記有機分子がアルキンを含むことを特徴とする、請求項 48 に記載の反応混合物。

【請求項 60】

前記アルキンが、脂肪族アルキンまたは芳香族アルキンであることを特徴とする、請求項 59 に記載の反応混合物。

30

【請求項 61】

前記有機分子がメチル基を含むことを特徴とする、請求項 48 に記載の反応混合物。

【請求項 62】

前記有機分子が、二置換または三置換のメチレンを含むことを特徴とする、請求項 48 に記載の反応混合物。

【請求項 63】

前記二置換のメチレンが、ジアリールメタンを含むことを特徴とする、請求項 62 に記載の反応混合物。

40

【請求項 64】

前記反応混合物が、溶媒のない混合物であることを特徴とする、請求項 48 に記載の反応混合物。

【請求項 65】

前記有機分子が、第 1 または第 2 のアルコールを含むことを特徴とする、請求項 48 に記載の反応混合物。

【請求項 66】

前記有機分子が、芳香族アルコールを含むことを特徴とする、請求項 48 に記載の反応混合物。

【請求項 67】

50

前記有機分子が、脂肪族アルコールを含むことを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 6 8】

前記有機分子が、一置換または二置換のアルキンを含むことを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 6 9】

前記一置換または二置換のアルキンが、芳香族アルキンであることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 7 0】

前記一置換または二置換のアルキンが、脂肪族アルキンであることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

10

【請求項 7 1】

前記触媒が 1 p p b 未満の金属を有することを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 7 2】

前記触媒が 5 p p b 未満の金属を有することを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 7 3】

前記触媒が 5 0 p p b 未満の金属を有することを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

20

【請求項 7 4】

前記金属が、W、Fe、Ta、Ni、Au、Ag、Rh、Ru、Pd、Pt、Ir、Co、Mn、Os、Zr、Zn、Mo、Re、Cu、Cr、V、Ti、Nb から成る群から選択される、1 以上の遷移金属を含むことを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 7 5】

前記有機分子が含硫化合物であることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 7 6】

前記有機分子が窒素含有化合物であることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

30

【請求項 7 7】

前記有機分子がリン含有化合物であることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 7 8】

前記有機分子がハロゲン含有化合物であることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 7 9】

前記有機分子がシリコン含有化合物であることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 8 0】

前記有機分子が硼素含有化合物であることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

40

【請求項 8 1】

前記炭素触媒が反応混合物中で分散されることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 8 2】

前記炭素触媒が固体担体上に存在することを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 8 3】

前記混合物が、助触媒をさらに含むことを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物

50

。

【請求項 8 4】

前記助触媒が酸化触媒であることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 8 5】

追加の酸化剤をさらに含むことを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 8 6】

前記混合物が、酸化反応に使用するためのものであることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 8 7】

前記混合物が、水和反応に使用するためのものであることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 8 8】

前記混合物が、脱水素反応に使用するためのものであることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【請求項 8 9】

前記混合物が、縮合反応に使用するためのものであることを特徴とする、請求項 4 8 に記載の反応混合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

<相互参照>

本出願は、2010年5月28日に出願の米国仮特許出願第61/349,378号、および2011年2月8日に出願の米国仮特許出願第61/440,574号の利益を主張するものであり、これらは、それら全体が引用によって本明細書に組み込まれる。

【0002】

<連邦支援の研究に関する表明>

本発明の少なくとも一部分は、米国国立科学財団からの Grant DMR-0907324の下、米国政府の支援によって発展された。

【背景技術】

【0003】

レドックス反応、水和反応、脱水素反応、縮合反応などの、有機物変化は、様々な化学触媒によって触媒される。しかしながら、現在利用可能な触媒及び/又は反応方法には、費用、毒性、環境上の不和合性、反応生成物からの分離の困難性、複合反応条件、選択性の欠如、官能基との適合性の欠如、および非効率的な触媒作用などの、多くの欠点がある。

【0004】

例えば、酸化反応は、種々様々な化学生産方法で使用される。現在、酸化反応は、金属を、単独で又は別の化学物質と組み合わせてかのいずれかで含む、金属触媒を使用する傾向がある。金属触媒の使用には、結果として生じる生成物の金属汚染などの、様々な欠点がある。これは、生成物が、生物学的な用途または金属の存在に敏感な他の用途に向けられる産業において、特に問題である。金属触媒はまた、酸化反応においてしばしば選択的ではなく、多くが、官能基の存在にあまり耐性がない。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本明細書には、広範囲の合成的有用性を有する方法およびプロセスが記載される。

本明細書には、有機化合物を化学的に変化させるための方法が提供され、該方法は：

(a) 有機化合物を触媒活性の炭素触媒と接触させる工程；および

(b) 有機化合物を触媒活性の炭素触媒の助けによって変化させ、反応生成物と、使用済みの炭素触媒または部分的に使用済みの炭素触媒との混合物を形成する工程を含む。

10

20

30

40

50



1つの実施形態において、触媒活性の炭素触媒は、グラファイトの酸化形である。このような実施形態の幾つかにおいて、触媒活性の炭素触媒は、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトである。このような実施形態の幾つかにおいて、触媒活性の炭素触媒は、酸化した炭素含有物質である。

【0006】

特定の実施形態において、触媒活性の炭素触媒は、約  $3150\text{ cm}^{-1}$ 、 $1685\text{ cm}^{-1}$ 、 $1280\text{ cm}^{-1}$ 、または  $1140\text{ cm}^{-1}$  での、1以上のFT-IR特性によって特徴付けられる。

【0007】

具体的な実施形態において、触媒活性の炭素触媒は、不均一触媒である。

10

【0008】

幾つかの実施形態において、触媒活性の炭素触媒は、反応混合物中の分散によって中性となる反応溶液pHを提供する。幾つかの実施形態において、触媒活性の炭素触媒は、反応混合物中の分散によって酸性となる反応溶液pHを提供する。幾つかの実施形態において、触媒活性の炭素触媒は、反応混合物中の分散によって塩基性となる反応溶液pHを提供する。

【0009】

本明細書に記載される方法の幾つかの実施形態において、変化は、酸化である。本明細書に記載される方法の幾つかの実施形態において、変化は、水化である。本明細書に記載される方法の幾つかの実施形態において、変化は、脱水素化または芳香族化である。上に記載される方法の幾つかの実施形態において、変化は、縮合またはタンデム酸化-縮合（例えば、アルドール反応またはClaisen-Schmidt反応）である。

20

【0010】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物は第2アルコールを含み、変化は酸化であり、および反応生成物はケトンである。上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物は第1アルコールを含み、変化は酸化であり、および反応生成物はアルデヒドである。

【0011】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物は、非置換型であり、一置換のアルキンを含み、変化は水化であり、および反応生成物はケトンである。

30

【0012】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物は二置換のアルキンを含み、変化は水化であり、および反応生成物はケトンである。

【0013】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物はニトリルを含み、変化は水化であり、および反応生成物はカルボン酸である。

【0014】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物はアルコールまたはアルデヒドを含み、変化はアルキンまたはメチルケトンとのC-C結合を形成する縮合である。このような実施形態の幾つかにおいて、C-C結合の形成は、自己-タンデムの酸化-水化-アルドール共役反応の一部を含む。

40

【0015】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物はオレフィンを含み、変化は酸化であり、および反応生成物はジオンである。

【0016】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物はオレフィンを含み、変化は水化であり、および反応生成物はアルコールである。このような実施形態の幾つかにおいて、オレフィンは、非置換、一置換、二置換、三置換または四置換のオレフィンである。このような実施形態の幾つかにおいて、オレフィンは、シス-またはトランス-オレフィンである。

50

## 【 0 0 1 7 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物はイミンを含み、変化は酸化であり、および反応生成物はアルデヒド、カルボン酸またはN - オキシドである。

## 【 0 0 1 8 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物はメチルベンゼンであり、変化は酸化であり、および反応生成物はベンズアルデヒドである。

## 【 0 0 1 9 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物は二置換のメチレンを含み、変化は酸化であり、および反応生成物はケトンである。

## 【 0 0 2 0 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物は飽和した又は部分的に飽和した炭素環式化合物または複素環式化合物を含み、変化は芳香族化または脱水素化であり、および反応生成物は芳香族部分である。

10

## 【 0 0 2 1 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物はチオールを含み、変化は酸化であり、および反応生成物はジスルフィドである。

## 【 0 0 2 2 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物はスルフィドを含み、変化は酸化であり、および反応生成物はスルホキシドである。

20

## 【 0 0 2 3 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物は窒素含有複素環式化合物を含み、変化は酸化であり、および反応生成物はN - オキシドである。

## 【 0 0 2 4 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物はアミンを含み、変化は酸化であり、および反応生成物は、N - オキシド、ニトロソ化合物、ニトロ化合物またはジアゾ化合物である。

## 【 0 0 2 5 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物は、少なくとも1つの  $sp^3$  混成のC - H結合を有し、および変化は、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトによる、 $sp^3$  混成のC - H結合の活性化を含む。このような実施形態の幾つかにおいて、有機化合物は、少なくとも1つの  $sp^2$  混成のC - H結合を有し、変化は、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトによる、 $sp^2$  混成のC - H結合の活性化を含む。

30

## 【 0 0 2 6 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒は、少なくとも0.0001重量%の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを含む。

## 【 0 0 2 7 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、該方法は、有機化合物の酸化、水化または縮合の後に、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒を再生成する工程をさらに含む。

40

## 【 0 0 2 8 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物は、少なくとも1秒間及び/又は少なくとも0 の温度で、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒と接触させられる。

## 【 0 0 2 9 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトまたは炭素触媒は、1 ppm未満の遷移金属を有する。上に記載される方法の幾つかの実施形態において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトまたは炭素触媒は、5 ppb未満の遷移金属を有する。上に記載される方法の幾つかの実施形態において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトまたは炭素触媒は、50 ppb未満の遷移金属を有する。

50

## 【 0 0 3 0 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、反応生成物は、薬学的試薬または薬学的試薬を製造するための中間物である。

## 【 0 0 3 1 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、反応生成物は、ブチルアルデヒド、ブタン酸、ヘキサナール、ヘキサン酸、ベンズアルデヒド、安息香酸、シクロヘキサノン、アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ナフタレン、ベンジル、プロピルフェニルケトン、ベンジルフェニルケトン、4, 4' - ジアセチルベンゼン、メチルオクチルケトン、メチルエチルケトン、ホルムアルデヒド、ギ酸、二酸化炭素、一酸化炭素、アセトアルデヒド、エタン酸、フェナントレン、ベンゼン、アントラセン、アントラキノン、またはフルオレノンから成る群から選択される。

10

## 【 0 0 3 2 】

幾つかの実施形態において、本明細書に記載される方法は、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトが本質的にない反応生成物を生成するために、反応生成物と、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトとの混合物の濾過または遠心分離をさらに含む。

## 【 0 0 3 3 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、水酸基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、エポキシド基、ペルオキシド基、ペルオキシ酸基、アルデヒド基、ケトン基、エーテル基、カルボン酸基またはカルボキシラト基、ペルオキシド基またはヒドロペルオキシド基、ラクトン基、チオラクトン、ラクタム、チオラクタム、キノン基、無水物基、エステル基、炭酸塩基、アセタール基、ヘミアセタール基、ケタール基、ヘミケタール基、アミナール、ヘミアミナール、カルバマート、イソシアネート、イソチオシアネート、シアナミド、ヒドラジン、ヒドラジド、カルボジイミド、オキシム、オキシムエーテル、N - 複素環式化合物、N - オキシド、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、セミカルバゾン、チオセミカルバゾン、尿素、イソ尿素、チオ尿素、イソチオ尿素、エナミン、エノールエーテル、脂肪族、芳香族、フェノール類、チオール、チオエーテル、チオエステル、ジチオエステル、ジスルフィド、スルホキシド、スルホン、スルトン、スルフィン酸、スルフェン酸エステル、スルフェン酸、スルホン酸、亜硫酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、スルホンアミド、ハロゲン化スルホニル、チオシアン酸塩、チオール、チアール、S - 複素環式化合物、シリル、トリメチルシリル、ホスフィン、リン酸塩、リン酸アミド、チオリン酸塩、チオリン酸アミド、ホスホン酸塩、亜ホスフィン酸エステル、亜リン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸ジエステル、ホスフィンオキシド、アミン、イミン、アミド、脂肪族アミド、芳香族アミド、ハロゲン、クロロ、ヨード、フルオロ、ブロモ、ハロゲン化アシル、フッ化アシル、塩化アシル、臭化アシル、ヨウ化アシル、シアン化アシル、アジ化アシル、ケテン、アルファ - ベータの不飽和エステル、アルファ - ベータの不飽和ケトン、アルファ - ベータの不飽和アルデヒド、無水物、アジ化物、ジアゾ、ジアゾニウム、硝酸、硝酸エステル、ニトロソ、ニトリル、亜硝酸塩、オルトエステル基、オルトカルボネートエステル基、O - 複素環式化合物、ボラン、ボロン酸、ボロン酸エステルから選択される複数の官能基を有する。

20

30

## 【 0 0 3 4 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、変化は、触媒活性の酸化グラフェンまたは触媒活性の酸化グラファイトまたは触媒活性の炭素触媒の量に関係して、触媒性または化学量論的である。

40

## 【 0 0 3 5 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物は、1以上の電子吸引基をさらに含む。

## 【 0 0 3 6 】

上に記載される方法の幾つかの実施形態において、有機化合物は、1以上の電子供与基をさらに含む。

## 【 0 0 3 7 】

50

1つの態様において、本明細書には、上または下に記載される任意の方法によって形成された反応混合物が提供される。

【0038】

1つの態様において、本明細書には、上または下に記載される任意の方法またはプロセスによる反応生成物が提供される。

【0039】

さらなる態様において、本明細書には、少なくとも1つのC-H結合を有する有機化合物を変化させるための方法が提供され、該方法は：

(a) 約  $3150\text{ cm}^{-1}$ 、 $1685\text{ cm}^{-1}$ 、 $1280\text{ cm}^{-1}$ 、または  $1140\text{ cm}^{-1}$  で、1以上のフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) の特性を示す、触媒活性の炭素触媒を提供する工程；および

(b) 有機化合物を触媒活性の炭素触媒と接触させ、それによって、有機化合物のC-H結合を変化させ、炭素触媒を炭素含有表面に変換する工程を含み、該炭素含有表面は、約  $3150\text{ cm}^{-1}$ 、 $1685\text{ cm}^{-1}$ 、 $1280\text{ cm}^{-1}$ 、または  $1140\text{ cm}^{-1}$  で、1以上の減衰した特性を有するFT-IRスペクトルを示す。

【0040】

さらなる態様において、酸化、水化、脱水素化または縮合反応に使用するための反応混合物があり、該反応混合物は：

(a) 有機分子；および

(b) 有機分子の酸化、水化、脱水素化または縮合反応を促進するための触媒活性の炭素触媒を含み、該炭素触媒は、1 ppm未満の金属を有する。

【0041】

反応混合物の幾つかの実施形態において、炭素触媒は、約  $3150\text{ cm}^{-1}$ 、 $1685\text{ cm}^{-1}$ 、 $1280\text{ cm}^{-1}$  または  $1140\text{ cm}^{-1}$  での、1以上のフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) の特性を示す。

【0042】

反応混合物の幾つかの実施形態において、炭素触媒は、1000重量%未満の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを有する。

【0043】

反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子は、有機分子の酸化または重合の間に、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトまたは炭素触媒によって作用されるように操作可能な1以上のC-H結合を含む。

【0044】

反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子はアルケンを含む。反応混合物の幾つかの実施形態において、アルケンは芳香族アルケンを含む。反応混合物の幾つかの実施形態において、アルケンは脂肪族アルケンを含む。反応混合物の幾つかの実施形態において、アルケンは、非置換、一置換、二置換、三置換または四置換のアルケンである。反応混合物の幾つかの実施形態において、アルケンは、シスアルケンまたはトランスアルケンである。反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子はアルカンを含む。

【0045】

反応混合物の幾つかの実施形態において、炭素触媒は、アルコール、アルデヒドまたはカルボン酸へのアルカンの酸化を促進する。

【0046】

反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子はアルキンを含む。反応混合物の幾つかの実施形態において、アルキンは、脂肪族アルキンまたは芳香族アルキンである。反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子はメチル基を含む。反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子は、二置換または三置換のメチレンを含む。反応混合物の幾つかの実施形態において、二置換のメチレンは、ジアリールメタンを含む。

【0047】

反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子は第1または第2のアルコールを含

10

20

30

40

50

む。反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子は芳香族アルコールを含む。反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子は脂肪族アルコールを含む。反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子は、一置換または二置換のアルキンを含む。反応混合物の幾つかの実施形態において、一置換または二置換のアルキンは、芳香族アルキンである。反応混合物の幾つかの実施形態において、一置換または二置換のアルキンは、脂肪族アルキンである。

【0048】

反応混合物の幾つかの実施形態において、反応混合物は、溶媒のない混合物である。

【0049】

反応混合物の幾つかの実施形態において、触媒は、1 p p b未満の金属を有する。反応混合物の幾つかの実施形態において、触媒は、5 p p b未満の金属を有する。反応混合物の幾つかの実施形態において、触媒は、50 p p b未満の金属を有する。

10

【0050】

反応混合物の幾つかの実施形態において、金属は、W、Fe、Ta、Ni、Au、Ag、Rh、Ru、Pd、Pt、Ir、Co、Mn、Os、Zr、Zn、Mo、Re、Cu、Cr、V、Ti、Nbから成る群から選択される、1以上の遷移金属を含む。

【0051】

反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子は含硫化合物である。反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子は窒素含有化合物である。反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子はリン含有化合物である。反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子はハロゲン含有化合物である。反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子はシリコン含有化合物である。反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子は硼素含有化合物である。反応混合物の幾つかの実施形態において、有機分子は硼素含有化合物である。

20

【0052】

反応混合物の幾つかの実施形態において、炭素触媒は反応混合物中で分散される。反応混合物の幾つかの実施形態において、炭素触媒は固体担体上に存在する。

【0053】

反応混合物の幾つかの実施形態において、混合物は助触媒をさらに含む。反応混合物の幾つかの実施形態において、助触媒は酸化触媒である。反応混合物の幾つかの実施形態において、混合物は、さらなる酸化剤をさらに含む。

30

【0054】

反応混合物の幾つかの実施形態において、混合物は、酸化反応に使用するためのものである。反応混合物の幾つかの実施形態において、混合物は、水和反応に使用するためのものである。反応混合物の幾つかの実施形態において、混合物は、脱水素反応に使用するためのものである。反応混合物の幾つかの実施形態において、混合物は、縮合反応に使用するためのものである。

【0055】

< 引用による組み込み >

40

本明細書で言及されるすべての公報、特許、および特許出願は、個々の公報、特許、または特許出願が、それぞれ、明確に且つ個々に引用によって組み込まれると示されるのと同じ程度まで、引用によって本明細書に組み込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0056】

本発明の新しい特徴は、特に、添付の特許請求の範囲内に明記される。本発明の特徴及び利点のより良い理解は、本発明の原理が利用される、具体例を明記する後述する詳細な説明を引用することによって、および以下の添付図面によって得られる。

【0057】

【図1】図1は、本開示の方法に使用され得る1つの酸化グラフェンまたは酸化グラファ

50

イトの触媒の例を示す。

【図 2】図 2 は、本開示の実施形態による、オレフィンのジオンへの酸化の例を示す。

【図 3】図 3 は、本開示の実施形態による、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを使用した、シス - スチルベンのベンジルへの酸化の例を示す。

【図 4】図 4 は、本開示の実施形態による、メチルベンゼンのアルデヒドへの酸化の例を示す。

【図 5】図 5 は、本開示の実施形態による、ジアリールメタンのケトンへの酸化の例を示す。

【図 6】図 6 は、本開示の実施形態による、脱水素反応の例を示す。

【図 7】図 7 は、本開示の実施形態による、アルコールの酸化触媒反応の例を示す。

【図 8】図 8 は、本開示の実施形態による、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを使用した、ベンジルアルコールの酸化のための反応スキームを示す。

【図 9】図 9 は、本開示の実施形態による、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒およびベンジルアルコール出発物質を使用した、具体的な例を使用する、自己 - タンデムの酸化 - 水化 - アルドール共役反応の出発物質のための反応スキームの例を示す。

【図 10】図 10 は、本開示の実施形態による、チオフェノールおよびフェニルジスルフィドの出発物質を有する酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒を使用した、含硫化合物の典型的な酸化の例を示す。

【図 11】図 11 は、調製されたままの G O のサンプル上で行われた X 線光電子分光 ( X P S ) を示す。

【図 12】図 12 は、10 分間 100 でチオフェノールを G O ( 60 重量 % ) と反応させた後に回復した炭素物質のサンプル上で行われた X P S を示す

【図 13】図 13 は、G O ( 実線 )、および 10 分間 100 で、チオフェノールを G O ( 60 重量 % ) と反応させた後に回復した炭素物質 ( 破線 ) の F T - I R ( K B r ) の伝送を示す。

【発明を実施するための形態】

【0058】

< 定義 >

用語「触媒」は、本明細書に使用されるように、1 以上の化学反応を促進する物質または種類を指す。触媒は、例えば、表面部分 (例えば、OH 基、アルデヒド、カルボン酸) などの、化学反応を促進するための 1 つ以上の反応性の活性部位を含む。用語、触媒は、酸化反応または重合反応などの、化学反応を促進する酸化グラフェン、酸化グラファイト、または他の炭素含有物質および酸素含有物質を含む。幾つかの状況において、触媒は、反応生成物及び / 又は副産物に組み込まれる。1 つの例として、重合反応を促進するための酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒は、反応中に形成されたポリマーのポリマーマトリックスへと少なくとも部分的に組み込まれる。

【0059】

用語「炭素触媒」は、本明細書に使用されるように、グラファイト、酸化グラファイト、グラフェン、酸化グラフェン、または有機性基質または無機性基質の変化または合成、または単量体サブユニット (また本明細書における「単量体」) の重合に関して、密接に関連する炭素物質を含む触媒を指す。

【0060】

用語「使用済みの触媒」は、本明細書に使用されるように、生成物を生成するために反応物に曝された触媒を指す。幾つかの状況において、使用済みの触媒は、化学反応を促進することができない。使用済みの触媒は、新たに生成した触媒 (また本明細書における「フレッシュ触媒」) に関係して活性を減少させた。使用済みの触媒は、部分的にまたは全体的に非活性化される。幾つかの場合において、このような減少した活性は、反応性の活性部位の数の減少の原因とされる。

【0061】

用語「不均一触媒」は、本明細書に使用されるように、化学変化を促進するように構成

10

20

30

40

50

された固相種を指す。不均一触媒作用において、不均一触媒の相は、一般に、反応物の相とは異なる。不均一触媒は、固体担体上の触媒活性の物質を含む。幾つかの場合において、固体担体は、触媒活性または触媒不活性である。幾つかの状況において、触媒活性の物質および固体担体は、「不均一触媒」（または「触媒」）として集合的に言及される。

【0062】

用語「固体担体」は、本明細書に使用されるように、触媒（例えば、炭素触媒）などの、触媒活性の物質を保持または支持するためのサポート構造を指す。幾つかの場合において、固体担体は化学反応を促進しない。しかしながら、幾つかの場合において、固体担体は化学反応に關与する。

【0063】

用語「新生触媒（*nascent catalyst*）」は、本明細書に使用されるように、触媒を形成するために使用される物質（*substance or material*）を指す。新生触媒は、追加のプロセスまたは化学的及び／又は物理的な修正または変化によるなどで、触媒として作用する可能性を有する種として特徴付けられる。

【0064】

用語「表面」は、本明細書に使用されるように、液体と固体の間、気体と固体の間、固体と固体の間、または液体と気体の間の境界を指す。表面上の種は、液体、固体または気体の相に關係する自由度を減少させた。

【0065】

用語「酸化グラフェン」は、本明細書に使用されるように、触媒活性の酸化グラフェンを指す。

【0066】

用語「酸化グラファイト」は、本明細書に使用されるように、触媒活性の酸化グラファイトを指す。

【0067】

「アルコール」は、-OH基を意味する。

【0068】

幾つかの実施形態において、アルコール基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0069】

「アルデヒド」は、-C(=O)H基を意味する。幾つかの実施形態において、アルデヒド基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0070】

「アルケニル」は、以下の基を意味する：

【0071】

【化1】



【0072】

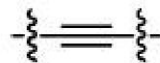
幾つかの実施形態において、アルケニル基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0073】

「アルキニル」は、以下の基を意味する：

【0074】

【化2】



【0075】

幾つかの実施形態において、アルキニル基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0076】

「アミノ」は、RおよびR'が、例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、アニリンのどの、本明細書に定義されるような独立した、水素、アルキル、アリール、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキルまたはヘテロアリールである場合の-NR'R基を意味する。幾つかの実施形態において、アミノ基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0077】

「アリール」は、6乃至10の環原子、例えば、フェニルまたはナフチルの単価の単環式または二環式の芳香族炭化水素基、を意味する。幾つかの実施形態において、アリール基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

10

【0078】

「シクロアルキル」は、1つまたは2つの炭素原子が、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、またはシクロヘキシルなどの、オキソ基によって置換され得る、3乃至10の炭素原子の環式の飽和した単価の炭化水素基を意味する。幾つかの実施形態において、シクロアルキル基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0079】

「ヘテロシクロアルキル」は、1つまたは2つの環原子が、N、OまたはS(O)<sub>n</sub>から選択されるヘテロ原子である、4乃至8の環原子の飽和または不飽和の単価の単環式の基を意味し、ここで、nは0乃至2の整数であり、残りの環原子はCである。ヘテロシクリル環は、アリール環およびヘテロアリール環が単環式である場合、本明細書に定義されるような(1つの)アリール環またはヘテロアリール環に随意に融合される。単環式のアリール環およびヘテロアリール環に融合されるヘテロシクリル環はまた、「二環式のヘテロシクリル」として、本出願において引用される。さらに、ヘテロシクリル環における1つまたは2つの環炭素原子は、-CO-基によって随意に置換され得る群。より具体的には、用語、ヘテロシクリルは、限定されないが、ピロリジノ、ピペリジノ、ホモピロリジノ、2-オキソピロリジニル、2-オキソピペリジニル、モルホリノ、ピペラジノ、テトラヒドロピラニル、チオモルノリノなどを含む。ヘテロシクリル環は、不飽和であるときに、環が芳香族でなければ、1つまたは2つの環の二重結合を含み得る。ヘテロシクリル基は、少なくとも1つの窒素原子を含むときに、本明細書においてヘテロシクロアミノとしても言及され、ヘテロシクリル基のサブセットである。ヘテロシクリル基は、飽和した環であり、上述されるようなアリール環またはヘテロアリール環に融合されないときに、本明細書において飽和した単環式のヘテロシクリルとしても言及される。幾つかの実施形態において、ヘテロシクロアルキル基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

20

30

【0080】

「複素環式化合物」は、ヘテロアリールおよびヘテロシクロアルキルの環式化合物を含む。

40

【0081】

「ヘテロアリール」は、1以上、好ましくは1、2、または3の環原子が、N、O、またはSから選択されるヘテロ原子である、5乃至10の単価の単環式または二環式の芳香族基を意味し、残りの環原子は炭素である。代表的な例は、限定されないが、ピロリル、チエニル、チアゾリル、イミダゾリル、フラニル、インドリル、イソインドリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾキサゾリル、キノリニル、イソキノリニル、ピリジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、トリアゾリル、テトラゾリルなどを含む。幾つかの実施形態において、ヘテロアリール基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0082】

50



「イミン」は、R が、本明細書に定義されるような、水素、アルキル、アリール、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキルまたはヘテロアリールである場合の、 $-C=N R-$  基を意味する。幾つかの実施形態において、イミン基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0083】

「ケトン」は、 $-C(=O)-$  基を意味する。幾つかの実施形態において、ケトン基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0084】

「メチル」基は、 $-CH_3$  基を意味する。幾つかの実施形態において、メチル基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0085】

「メチレン」は、 $-CH_2-$  基を意味する。幾つかの実施形態において、メチレン基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0086】

「ニトリル」は、 $-CN$  を意味する。幾つかの実施形態において、ニトリル基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0087】

「スルフィド」は、 $-S-$  基を意味する。幾つかの実施形態において、スルフィド基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0088】

「チオール」は、 $-SH$  基を意味する。幾つかの実施形態において、チオール基は、本明細書に記載されるような表面に共有結合される。

【0089】

用語「電子吸引基」は、近くの化学反応中心に作用する静電力を、その化学反応中心から負電荷を吸引することによって修正する化学的な置換基を指す。したがって、電子吸引基は、電子を反応中心から引き離す。例は、限定されないが、ニトロ、ハロ（例えば、フルオロ、クロロ）、ハロアルキル（例えば、トリフルオロメチル）、ケトン、エステル、アルデヒドなどを含む。

【0090】

用語「電子供与基」は、近くの化学反応中心に作用する静電力を、その化学反応中心から負電荷を増加させることによって修正する化学的な置換基を指す。したがって、電子吸引基は、反応中心で電子密度を増加させる。例は、限定されないが、アルキル、アルコキシル、アミノの置換基を含む。

【0091】

本明細書において、化学反応を触媒する現在商業上利用可能な方法に関する様々な制限が認識されている。例えば、遷移金属ベースの触媒は、商業上実現可能である反応速度を提供し得るが、金属触媒の使用には、結果として生じる生成物の金属汚染などの、様々な欠点がある。これは、生成物が健康または生物学的な使用、または金属の存在に敏感な他の使用に向けられる産業において、特に問題である。金属触媒の別の欠点は、金属触媒が、典型的に、酸化反応において選択的ではなく、反応物における官能基の存在に耐性がないかもしれないということである。本明細書に認識される金属ベースの触媒の欠点を示す別の例は、遷移金属ベースの触媒が、製造するには高価であり得、このような触媒を利用するプロセスは、相当な初期費用および維持費用がかかり得る。

【0092】

したがって、既存の触媒の1つ以上の欠点を克服し、広範囲の初期の反応物または出発物質を使用して、様々な化学反応を触媒することができる、広域スペクトルの触媒が必要とされる。

【0093】

本明細書には、不均一なワークアップの利便性と共に金属のない合成の恩恵を組み合わせる炭素触媒の使用に関する、有機変化のプロセスが記載される。好都合なことに、本

10

20

30

40

50

明細書に記載される炭素触媒などを活用する用途の広い炭素触媒およびプロセスは、限定されないが、酸化、還元、脱水素化、水化及び／又は加水分解、硫黄酸化、窒素酸化、アルドール反応、芳香族化、重合などを含む、様々な有機反応に適用可能である。本開示の方法はまた、製薬産業における適用を有し得る。例えば、カルコンは、フラボノイドおよび他の薬学的に重要な物質のための重要な前駆物質であり、製薬産業以外で多く使用されている。さらに、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトにおける金属の欠如によって、医薬品または農産物を生成するための反応、または生成物が更なる反応を受け易い又は金属汚染に敏感である更なる適用に使用される場合など、それが有害となるであろう反応などの、金属汚染が問題である反応においてこれらの方法が使用され得る。

#### 【0094】

非常に多い数の起こり得る化学反応を触媒する様々な炭素ベースの物質の能力は、これまで詳細に調査されてこなかった。現在まで、このような試みは、遷移金属ベースの触媒の活性を高めるための、炭素ベースの物質に固有の比較的高い表面積の調査に依存してきた。例えば、金属触媒は、このような物質の高い表面積を利用し、遷移金属ベースの触媒の活性を高めるために、グラフェンベースの物質上に置かれてきた。しかしながら、パラジウム(Pd)および白金(Pt)などの金属が、触媒を形成するために酸化グラフェンの物質に置かれるときに、触媒能力はPtまたはPdに起因する。対照的に、本明細書に記載される炭素触媒は、PtまたはPdなどの遷移金属がなく、反応は炭素触媒によって触媒される。

#### 【0095】

本明細書に記載される、炭素触媒、および前記炭素触媒の使用に関するプロセスは、他の場合には生成するのが難しく又は法外に高価である、大量の産業上および商業上重要な化学製品の合成に有用である。さらに、有機物に関する幾つかの有用な化学反応は、利用可能な触媒を有しておらず、それ故、過度に遅いか又は費用がかかる。幾つかの実施形態において、本明細書で提供される炭素触媒は、このようなあらかじめ困難である化学作用に対するアクセスを提供する。本明細書に記載される広域スペクトルの触媒は、様々な初期の生成物(出発物質)を使用して、様々な化学反応を触媒し、無毒な代替物を他の触媒及び／又は反応に提供する。本明細書で提供される、広域スペクトルの触媒、およびこのような触媒を使用する方法は、既存の触媒及び／又はプロセスの1つ以上の欠点を克服する。

#### 【0096】

##### <炭素触媒>

本発明の態様において、酸化反応または重合反応などの、化学反応を促進するように構成された炭素含有触媒が記載される。幾つかの実施形態において、炭素含有触媒は、触媒活性の酸化グラフェン、酸化グラファイト、または不均一触媒を含む、他の炭素含有触媒および酸素含有触媒である。幾つかの状況において、炭素含有触媒は、酸化グラフェン触媒または酸化グラファイト触媒である。

#### 【0097】

##### <触媒活性の活性炭素触媒を調製する方法>

1つの態様において、本明細書に記載される反応に適した炭素触媒は、グラファイトの酸化形、例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトベースの触媒である。本開示において触媒として使用される酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、既知の方法を使用して生成される。例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、W. S. Hummer Jr., R. E. Offeman, J. Am. Chem. Soc., 80: 1339 (1958)およびA. Lerf, et al., J. Phys. Chem. B 102: 4477-4482 (1998)に記載されるような濃硫酸において、濃硫酸中のKMnO<sub>4</sub>およびNaNO<sub>3</sub>を使用して、グラファイトの酸化によって生成され、両方とも本明細書において引用によって物質部分に組み込まれる。酸化グラフェンまたは酸化グラファイトはまた、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中のNaClO<sub>3</sub>を使用して、およびL. Staudenmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges

10

20

30

40

50

. 31: 1481 - 1487 (1898); L. Stua denma ier , Ber . Dtsch . Chem . Ges . 32: 1394 - 1399 (1899); T. Nakajima , et al . Carbon 44: 537 - 538 (2006)に記載されているようにHNO<sub>3</sub>を発煙させて、グラファイトの酸化によって生成され得、これらすべては、本明細書において引用によって物質部分に組み込まれる。酸化グラフェンまたは酸化グラファイトはまた、Brodie反応によって調製され得る。

#### 【0098】

幾つかの実施形態において、新生触媒から触媒活性の酸化グラフェンまたは触媒活性の酸化グラファイトの触媒を形成するための方法は、新生触媒を反応チャンバー（または「反応槽」）に提供する工程を含み、該新生触媒は、固体担体上にグラフェンまたはグラファイトを含む。次に、新生触媒は、反応チャンバーにおいて高温になるまで加熱される。その後、新生触媒は、化学的酸化剤と接触させられる。

10

#### 【0099】

幾つかの実施形態において、化学的酸化剤は、過マンガン酸カリウム、過酸化水素、有機過氧化物、ペルオキシ酸、ルテニウム含有種（例えば、過ルテニウム酸テトラプロピルアンモニウムまたは他の過ルテニウム酸塩）、鉛含有種（例えば、四酢酸鉛）、クロム含有種（例えば、酸化クロムまたはクロム酸）、ヨウ素含有種（例えば、過ヨウ素酸塩）、硫黄含有酸化剤（例えば、カリウムペルオキシモノスルファート）、分子酸素、オゾン、塩素含有種（例えば、塩素酸塩または過塩素酸塩または次亜塩素酸塩）、過ホウ酸ナトリウム、窒素含有種（例えば、亜酸化窒素または四酸化二窒素）、銀含有種（例えば、酸化銀）、オスミウム含有種（例えば、オスミウム酸）、2,2'-ジピリジルジスルフィド dipyrityldisulfide、セリウム含有種（例えば、硝酸セリウムアンモニウム）、ベンゾキノン、Dess Martinペルヨージナン、メタクロロ過安息香酸、モリブデン含有種（例えば、酸化モリブデン）、N-オキシド（例えば、ピリジンN-オキシド）、バナジウム含有種（例えば、酸化バナジウム）、(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-イル)オキシラニル(oxidanyl)(TEMPO)、または鉄含有種（例えば、フェリシアン化カリウム）から成る群から選択される少なくとも1つ以上の物質を含む。

20

#### 【0100】

他の実施形態において、化学的酸化剤は、酸素含有化学物質のプラズマ励起種である。例において、化学的酸化剤は、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、または他の化学的酸化剤のプラズマ励起種を含む。このような場合において、反応チャンバー中の新生触媒は、少なくとも約0.1秒、または1秒、または10秒、または30秒、または1分、または10分、または30分、または1時間、または2時間、または3時間、または4時間、または5時間、または6時間、または12時間、または1日、または2日、または3日、または4日、または5日、または6日、または1週間、または2週間、または3週間、または1か月、または2か月、または3か月、または4か月、または5か月、または6か月の所定期間の間など、継続的に酸素含有化学物質のプラズマ励起種と接触させられる。あるいは、反応チャンバー中の新生触媒は、少なくとも約0.1秒、または1分、または10分、または30分、または1時間、または2時間、または3時間、または4時間、または5時間、または6時間、または12時間、または1日、または2日、または3日、または4日、または5日、または6日、または1週間、または2週間、または3週間、または1か月、または2か月、または3か月、または4か月、または5か月、または6か月の持続期間を有するパルスなど、パルスで酸素含有化学物質のプラズマ励起種と接触させられる。いくつかの状況において、新生触媒は、約0.1秒から100日の間の時間、化学的酸化剤に曝される。

30

40

#### 【0101】

幾つかの状況において、新生触媒は、化学的酸化剤への曝露の間に加熱される。例において、新生触媒は、約20 から3000、または20 から2000、または10

50

0 から 2 0 0 0 の間の温度で加熱される。

【 0 1 0 2 】

あるいは、新生触媒から触媒活性な酸化グラフェンまたは触媒活性な酸化グラファイトの触媒を形成するための方法は、グラフェンまたはグラファイトを含む新生触媒を反応チャンバーに提供する工程を含む。反応チャンバーは、1つ以上の新生触媒の保持するためのホルダーまたはサセプターを有する。次に、新生触媒は、1つ以上の酸と接触させられる。幾つかの場合において、1つ以上の酸は硫酸を含む。幾つかの場合において、新生触媒は、新生触媒を1つ以上の酸と接触させる前に、過硫酸カリウムによって前処理される。次に、新生触媒は、化学的酸化剤と接触させられる。次に、新生触媒は、過酸化水素と接触させられる。

10

【 0 1 0 3 】

別の代替案として、新生触媒から触媒活性な酸化グラフェンまたは触媒活性な酸化グラファイトの触媒を形成するための方法は、グラフェンまたはグラファイトを含む新生触媒を反応チャンバーに提供する工程を含む。次に、新生触媒は、1つ以上の酸と接触させられる。幾つかの場合において、新生触媒は、新生触媒を1つ以上の酸と接触させる前に、過硫酸カリウムによって前処理される。幾つかの場合において、1つ以上の酸は、硫酸および硝酸を含む。その後、新生触媒は、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム及び/又は過塩素酸カリウムと接触させられる。

【 0 1 0 4 】

幾つかの実施形態において、炭素触媒を形成するための方法は、反応チャンバーに炭素含有物質を提供する工程、および炭素含有物質の炭素対酸素の比率が、約 1, 0 0 0, 0 0 0 対 1 未満またはそれに等しくなるまで、所定期間の間、反応チャンバー中の炭素含有物質を、酸化化学物質（また本明細書における「化学的酸化剤」）と接触させる工程を含む。幾つかの場合において、前記比率は、XPSなどの元素分析を介して測定される。幾つかの実施形態において、このような炭素対酸素の比率を達成するのに十分な時間は、少なくとも約 0.1 秒、または 1 分、または 1 0 分、または 3 0 分、または 1 時間、または 2 時間、または 3 時間、または 4 時間、または 5 時間、または 6 時間、または 1 2 時間、または 1 日、または 2 日、または 3 日、または 4 日、または 5 日、または 6 日、または 1 週間、または 2 週間、または 3 週間、または 1 か月、または 2 か月、または 3 か月、または 4 か月、または 5 か月、または 6 か月である。幾つかの場合において、炭素含有物質は、炭素対酸素の比率が、元素分析によって測定されるように、約 5 0 0, 0 0 0 対 1、または 1 0 0, 0 0 0 対 1、または 5 0, 0 0 0 対 1、または 1 0, 0 0 0 対 1、または 5, 0 0 0 対 1、または 1, 0 0 0 対 1、または 5 0 0 対 1、または 1 0 0 対 1、または 5 0 対 1、または 1 0 対 1、または 5 対 1、または 1 対 1 未満またはそれらと等しくなるまで、化学的酸化剤と接触させられる。

20

30

【 0 1 0 5 】

代替案として、酸化した且つ触媒活性なグラファイトまたは酸化した且つ触媒活性なグラフェンを形成するための方法は、反応チャンバーにグラフェンおよびグラファイトを提供する工程、およびグラファイトまたはグラフェンの赤外分光スペクトルが、 $3150\text{ cm}^{-1}$ 、 $1685\text{ cm}^{-1}$ 、 $1280\text{ cm}^{-1}$ 、または $1140\text{ cm}^{-1}$ の1以上のFT-IR特性を示すまで、グラファイトまたはグラフェン酸化化学物質と接触させる工程を含む。

40

【 0 1 0 6 】

幾つかの実施形態において、炭素触媒などの、使用済みの触媒を再生するための方法は、反応チャンバーまたは反応槽に使用済みの触媒を提供する工程および使用済みの触媒を化学的酸化剤と接触させる工程を含む。幾つかの場合において、化学的酸化剤は、上記の群から選択される1以上の物質を含む。他の場合において、化学的酸化剤は、酸素含有化学物質のプラズマ励起種である。例において、化学的酸化剤は、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ または他の化学的酸化剤のプラズマ励起種を含む。幾つかの実施形態において、上に記載されるように、使用済みの触媒は、継続的にまたはパルスで化学的酸化剤と接触

50

させられる。使用済みの触媒を化学的酸化剤と接触させることによって、触媒活性の物質を有する炭素触媒が生成される。例において、使用済みの触媒をグラフェンまたはグラファイト（または他の炭素含有物質および酸素欠乏物質）で覆って接触させることによって、触媒活性の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの層が形成される。

【0107】

また本開示の範囲とともに、本出願と同じ日に出願の、同時係属のPCT国際出願（発明の名称「GRAPHENE OXIDE AND GRAPHITE OXIDE CATALYSTS AND SYSTEMS」）に記載されるような、触媒活性の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの調製の他の方法が熟慮され、この開示は、引用によって本明細書に組み込まれる。

10

【0108】

本明細書に記載される触媒活性の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒反応の利点は、炭素触媒が不均一である、すなわち、反応混合物中で溶解しないことである。アルコール、アルデヒド、アルキン、メチルケトン、オレフィン、メチルベンゼン、チオール、および二置換のメチレンなどの多くの出発物質、およびそれらの反応生成物は、広範囲の有機溶媒中で可溶性である。このような溶解された出発物質を含む化学反応において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、化学反応の全体にわたって、懸濁固体として残存する。前述の方法の幾つかにおいて、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、濾過、遠心分離、沈澱、または他の適切な機械的分離技術などの単純な機械的方法を使用して、反応生成物から取り除かれ、そのため、触媒を取り除くためのクロマトグラフィーまたは蒸留などの、より複雑な技術は必要でなくなる。

20

【0109】

接触反応後、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、異なる化学形、または同じ化学形である。例えば、1つの実施形態において、本明細書に記載される反応は、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトのゆっくりした還元または脱酸素化および官能基の損失を結果的にもたらす。触媒作用後に残存する変更された酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、他の用途に用いられるか、または再生成される。例えば、接触反応後、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、還元形である。この物質は、グラフェンまたはグラファイトに非常に類似しており、単に、グラフェンまたはグラファイトの目的に使用され得る。例えば、還元した酸化グラフェンは、エネルギー蓄積装置または電界効果トランジスタにおいて使用される。あるいは、還元した酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒を再生成するために再酸化される。さらなる実施形態において、反応後に、反応に使用される酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、原位置で再生成され、反応の開始時と同じ形態である。再酸化方法は、Hummers、Staudenmaier、またはBrodieの酸化など、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒を元来生成させるために使用される方法と同じである。したがって、本明細書に記載される炭素触媒は、金属ベースの触媒に代わる経済的代替物を提供する。

30

【0110】

本発明の幾つかの実施形態において、酸化及び/又は重合反応との使用のために構成される炭素触媒が記載される。このような炭素触媒によって、遷移金属ベースの触媒の反応速度に並ぶ及びそれを超えさえする反応速度が可能となり、遷移金属ベースの触媒の使用に関係する汚染問題を、排除しないにしても、減少させる。

40

【0111】

1つの実施形態において、本明細書に記載される任意の変化のための触媒として使用される炭素触媒は、1つ以上の酸素含有官能基を含む、触媒活性の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトである。酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒の例は、図1に示される。具体的な実施形態において、本明細書に記載される酸化グラファイトベースの炭素触媒のグラフェンは、1以上のアルコール、エポキシド、またはカルボン酸を含む。幾つかの状況において、少なくとも幾つかの酸素含有官能基は、アルケンおよびアルキンな

50

どの有機種を酸化させるために使用されるか、または単量体サブユニット（また本明細書における「単量体」）を重合するために使用される。他の場合において、酸素は、最終酸化剤として使用される。本発明の様々な実施形態には、様々な組成物、濃度および島形状、適用範囲および吸着位置で酸化グラフェンを有する、炭素触媒が記載される。

#### 【0112】

また本開示の範囲とともに、本出願と同じ日に出願の、同時係属のPCT国際出願（発明の名称「GRAPHENE OXIDE AND GRAPHITE OXIDE CATALYSTS AND SYSTEMS」）に記載されるような、島形状、適用範囲及び/又は吸着位置の変更を含む、触媒活性の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの変更が熟慮され、この開示は、引用によって本明細書に組み込まれる。

10

#### 【0113】

本明細書に提供される炭素含有触媒は、支持されていない触媒活性の酸化グラフェンまたは触媒活性の酸化グラファイトの他に、炭素含有固体担体または金属含有固体担体（例えば、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ ）などの、固体担体上の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトも含む。代替の実施形態において、固体担体は、ポリマー中で分散した触媒活性の酸化グラファイトまたは酸化グラフェンを有するポリマーである。幾つかの実施形態において、触媒は、固体担体上に触媒活性の酸化グラフェン及び/又は触媒活性の酸化グラファイトを有して提供される。このような固体担体の例は、窒化炭素、窒化硼素、窒化硼素炭素などを含む。他の実施形態において、触媒は、触媒活性の炭素および酸素の含有物質、および窒化炭素、窒化硼素、窒化硼素炭素などの、助触媒を有して提供される。

20

#### 【0114】

##### < 金属含有量 >

幾つかの状況において、本明細書に提供される触媒は、本質的に低い遷移金属含有量を有する。例として、非遷移金属触媒は、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを含み、約1ppm未満またはそれに等しい遷移金属含有量を有する。幾つかの場合において、非遷移金属触媒の遷移金属含有量は、約0.5ppm未満であるかそれに等しい、または約0.1ppm未満であるかそれに等しい、または約0.06ppm未満であるかそれに等しい、または約0.01ppm未満であるかそれに等しい、または約0.001ppm未満であるかそれに等しい、または約0.0001ppm未満であるかそれに等しい、または約0.00001ppm未満であるかそれに等しい。幾つかの状況において、非遷移金属触媒の遷移金属含有量は、原子吸光分析(AAS)、またはX線光電子分光法(XPS)、または質量分析法（例えば、誘導結合プラズマ質量分析法、または「ICP-MS」）などの、他の元素分析技術によって測定される。

30

#### 【0115】

幾つかの実施形態において、非遷移金属触媒は、W、Fe、Ta、Ni、Au、Ag、Rh、Ru、Pd、Pt、Ir、Co、Mn、Os、Zr、Zn、Mo、Re、Cu、Cr、V、TiおよびNbから成る群から選択される、低濃度の遷移金属を有する。幾つかの実施形態において、非遷移金属触媒は、約0.0001%未満、または約0.00001%未満、または約0.0000001%未満である金属含有量（モル%）を有する。

40

#### 【0116】

幾つかの実施形態において、不均一な触媒活性の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒（または他の炭素および酸素の含有触媒）には、金属、特に遷移金属が本質的にない。幾つかの場合において、不均一触媒は、W、Fe、Ta、Ni、Au、Ag、Rh、Ru、Pd、Pt、Ir、Co、Mn、Os、Zr、Zn、Mo、Re、Cu、Cr、V、TiおよびNbから成る群から選択される実質的に低い金属（遷移金属）の濃度を有する。実施形態において、不均一触媒は、原子吸光分析または質量分析法（例えば、誘導結合プラズマ質量分析法、または「ICP-MS」）によって測定されるように、約50ppm、約20ppm、約10ppm、約5ppm、約1ppm、または0.5ppm以下、または0.1ppm、または0.06ppm、または0.01ppm、または0.001ppm、または0.0001ppm、または0.00001ppm未満またはそれら

50

に等しい遷移金属濃度を有する。別の実施形態において、不均一触媒は、約 0.0001 %未満、約 0.000001 %未満、または約 0.0000001 %未満である金属含有量（モル%）を有する。

#### 【0117】

幾つかの場合において、不均一な触媒活性の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒（または他の炭素および酸素の含有触媒は、本質的に低いマンガン含有量を有する。

1つの例において、粒子状物質は、原子吸光分析または質量分析法（例えば、誘導結合プラズマ質量分析法、または「ICP-MS」）によって測定されるように、約 1 ppm、0.5 ppm、または 0.1 ppm、または 0.06 ppm、または 0.01 ppm、または 0.001 ppm、または 0.0001 ppm、または 0.00001 ppm未満である、マンガン含有量を有する。

#### 【0118】

##### <表面>

幾つかの実施形態において、触媒活性の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを有する非遷移金属触媒は、酸化のための炭化水素または重合のための単量体サブユニットなどの、反応物と接触するように構成される表面を有する。幾つかの場合において、触媒は、1以上の過酸化水素、水酸基（OH）、アルデヒド基、またはカルボン酸基によって終了する表面を有する。実施形態において、触媒は、水酸基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、エポキシド基、ペルオキシド基、ペルオキシ酸基、アルデヒド基、ケトン基、エーテル基、カルボン酸またはカルボキシラト基、ペルオキシドまたはヒドロペルオキシド基、ラクトン基、チオラクトン、ラクタム、チオラクタム、キノン基、無水物基、エステル基、炭酸塩基、アセタール基、ヘミアセタール基、ケタール基、ヘミケタール基、アミナール、ヘミアミナール、カルバマート、イソシアネート、イソチオシアネート、シアナミド、ヒドラジン、ヒドラジド、カルボジイミド、オキシム、オキシムエーテル、N-複素環式化合物、N-オキシド、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、セミカルバゾン、チオセミカルバゾン、尿素、イソ尿素、チオ尿素、イソチオ尿素、エナミン、エノールエーテル、脂肪族、芳香族、フェノール類、チオール、チオエーテル、チオエステル、ジチオエステル、ジスルフィド、スルホキシド、スルホン、スルトン、スルフィン酸、スルフェン酸、スルフェン酸エステル、スルホン酸、亜硫酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、スルホンアミド、ハロゲン化スルホニル、チオシアン酸塩、チオール、チアール、S-複素環式化合物、シリル、トリメチルシリル、ホスフィン、リン酸エステル、リン酸アミド、チオリン酸塩、チオリン酸アミド、ホスホン酸塩、亜ホスフィン酸エステル、亜リン酸塩、リン酸エステル、ホスホン酸ジエステル、ホスフィンオキシド、アミン、イミン、アミド、脂肪族アミド、芳香族アミド、ハロゲン、クロロ、ヨード、フルオロ、ブロモ、ハロゲン化アシル、アシルフッ化物、塩化アシル、臭化アシル、アシルヨウ化物、アシルシアン化物、アシルアジ化物、ケテン、アルファ-ベータの不飽和エステル、アルファ-ベータの不飽和ケトン、アルファ-ベータの不飽和アルデヒド、無水物、アジ化物、ジアゾ、ジアゾニウム、硝酸、硝酸エステル、ニトロソ、ニトリル、亜硝酸塩、オルトエステル基、オルトカルボネートエステル、O-複素環式化合物、ボラン、ボロン酸およびボロン酸エステルから成る基から選択される、1つ以上の種（あるいは「表面部分」）を含む表面を有する。例において、このような表面部分は、触媒の様々な反応性の活性部位で表面上に配置される。

#### 【0119】

##### <炭素含有量>

幾つかの実施形態において、触媒活性の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒（または他の炭素および酸素の含有触媒）は、少なくとも約 25 %、または 30 %、または 35 %、または 40 %、または 45 %、または 50 %、または 55 %、または 60 %、または 65 %、または 70 %、または 75 %、または 80 %、または 85 %、または 90 %、または 95 %、または 99 %、または 99.99 %の炭素含有量（モル%）を有する。触媒のバランス（balance）は、酸素、または本明細書に記載される 1 以上の他

の表面部分、または酸素、硼素、窒素、硫黄、リン、フッ素、塩素、臭素とヨウ素から成る基から選択される 1 以上の成分である。幾つかの実施形態において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、少なくとも約 0.01%、または 1%、または 5%、または 15%、または 20%、または 25%、または 30%、または 35%、または 40%、または 45%、または 50% の酸素含有量を有する。例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒は、少なくとも約 25% の炭素含有量および少なくとも約 0.01% の酸素含有量を有する。酸素含有量は、様々な表面またはバルク分析の分光技術の助けによって測定される。1 つの例として、酸素含有量は、X 線光電子分光法 (XPS) または質量分析法 (例えば、誘導結合プラズマ質量分析法、または「ICP-MS」) によって測定される。

10

#### 【0120】

幾つかの実施形態において、炭素触媒は、少なくとも約 0.1:1、または 0.5:1、または 1:1、または 1.5:1、または 2:1、または 2.5:1、または 3:1、または 3.5:1、または 4:1、または 4.5:1、または 5:1、または 5.5:1、または 6:1、または 6.5:1、または 7:1、または 7.5:1、または 8:1、または 8.5:1、または 9:1、または 9.5:1、または 10:1、または 100:1、または 1000:1、または 10,000:1、または 100,000:1、または 1,000,000:1 の炭素対酸素の容積率を有する。幾つかの場合において、炭素触媒は、少なくとも約 0.1:1、または 0.5:1、または 1:1、または 1.5:1、または 2:1、または 2.5:1、または 3:1、または 3.5:1、または 4:1、または 4.5:1、または 5:1、または 5.5:1、または 6:1、または 6.5:1、または 7:1、または 7.5:1、または 8:1、または 8.5:1、または 9:1、または 9.5:1、または 10:1、または 100:1、または 1000:1、または 10,000:1、または 1,000,000:1 の表面の炭素対酸素の比率を有する。

20

#### 【0121】

幾つかの実施形態において、触媒活性の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの含有触媒は、少なくとも約 0.1:1、または 0.5:1、または 1:1、または 1.5:1、または 2:1、または 2.5:1、または 3:1、または 3.5:1、または 4:1、または 4.5:1、または 5:1、または 5.5:1、または 6:1、または 6.5:1、または 7:1、または 7.5:1、または 8:1、または 8.5:1、または 9:1、または 9.5:1、または 10:1、または 100:1、または 1000:1、または 10,000:1、または 1,000,000:1 の炭素対酸素の容積率で酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを有する。幾つかの場合において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの含有触媒は、少なくとも約 0.1:1、または 0.5:1、または 1:1、または 1.5:1、または 2:1、または 2.5:1、または 3:1、または 3.5:1、または 4:1、または 4.5:1、または 5:1、または 5.5:1、または 6:1、または 6.5:1、または 7:1、または 7.5:1、または 8:1、または 8.5:1、または 9:1、または 9.5:1、または 10:1、または 100:1、または 1000:1、または 10,000:1、または 1,000,000:1 の表面の炭素対酸素の比率で酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを含む。

30

40

#### 【0122】

< pH >

幾つかの場合において、不均一な触媒活性の炭素触媒 (例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒、または他の炭素および酸素の含有触媒) は、溶液中に分散されるときに、約 0.1 から約 14 の間の溶液 pH を提供する。幾つかの場合において、不均一な触媒活性の炭素触媒 (例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒、または他の炭素および酸素の含有触媒) は、溶液中に分散されるときに、酸性である反応溶液 pH (例えば、約 0.1 から約 6.9 の間の pH) を提供する。幾つかの場合において、

50



不均一な触媒活性の炭素触媒（例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒、または他の炭素および酸素の含有触媒）は、溶液中に分散されるときに、塩基性である反応溶液 pH（例えば、約 7.1 から約 14 の間の pH）を提供する。幾つかの場合において、不均一な触媒活性の炭素触媒（例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒、または他の炭素および酸素の含有触媒）は、溶液中に分散されるときに、中性である反応溶液 pH（例えば、約 7 の pH）を提供する。

#### 【0123】

一例として、1つの実施形態において、1乃至3の溶液 pH 対 4乃至6の溶液 pH を提供する「酸性の GO」は、水での洗浄を含む物質の調製において特定の随意の工程を削除することによって調製される。通常、GO 触媒の合成が酸性で行われた後、GO は、この

10

#### 【0124】

別の実施形態において、GO は、ベースへの曝露によって塩基化される。このような塩基性の GO 触媒は、炭酸カリウムまたは炭酸水素ナトリウムなどの非求核塩基によって水中で GO の分散を撈拌することによって調製され、濾過によって結果として生じる生成物を分離した。そのような炭素触媒は、水中で分散したときに、かなり高い pH 値（pH = 6 乃至 8）を示す。

20

#### 【0125】

したがって、基質の選択によって（例えば、出発物資が酸または塩基のどちらに敏感であるかによって）、溶液中の分散によって酸性か塩基性の pH のいずれかを提供する適切な炭素触媒が調製される。

#### 【0126】

##### < 化学量論および触媒充填 >

幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒（例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイト）媒介性の反応、例えば、酸化、水化、脱水素化 / 芳香族化、重合、縮合またはタンデム酸化 - 縮合反応に関して、使用される酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの量は、0.01 重量%と 1000 重量%の間である。本明細書に使用されるように、重量%は、反応物（複数可）の重量と比較した、触媒の重量を示す。特定の実施形態において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒は、少なくとも 0.01 重量%、0.01 重量%と 5 重量%の間、5 重量%と 50 重量%の間、50 重量%と 200 重量%の間、200 重量%と 400 重量%の間、400 重量%と 1000 重量%の間、または 1000 重量%までを構成し得る。使用される触媒の量は、反応のタイプによって変更され得る。例えば、触媒が C-H 結合に作用する反応は、400 重量%までなどの、より高用量の触媒でうまく作用し得る。重合反応などの他の反応は、わずか 0.01 重量%などの、より低い触媒レベルでうまく作用し得る。

30

#### 【0127】

幾つかの状況において、触媒活性の炭素触媒（例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトに共有結合で結合された過酸化水素部分）の表面で存在する基は、反応の化学量論的な制御を提供するために修正される。

40

#### 【0128】

##### < 反応時間 >

幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒（例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイト）媒介性の反応、例えば、酸化、水化、脱水素化 / 芳香族化、重合、縮合またはタンデム酸化 - 縮合反応に関して、反応の期間（例えば、約 60%、約 70%、約 80%、約 90%、約 95% または約 100% を超える、生成物への変換）は、数秒から数分、数分から数時間、または数時間から数日までである。1つの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、反応の期間は、約 1 秒から約 5 分までである。1つ

50

0

## 20

## 20

30

## 40

50

0

## 20

30

## 40

50

行われる。幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、脱水素化／芳香族化反応は、約 0 と 100 の間の温度で行われる。幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、脱水素化／芳香族化反応は、約 25 と 300 の間の温度で行われる。幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、脱水素化／芳香族化反応は、約 25 と 200 の間の温度で行われる。幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、脱水素化／芳香族化反応は、約 50 と 300 の間の温度で行われる。幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、脱水素化／芳香族化反応は、約 50 と 200 の間の温度で行われる。幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、脱水素化／芳香族化反応は、約 50 と 150 の間の温度で行われる。幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、脱水素化／芳香族化反応は、約 50 と 100 の間の温度で行われる。幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、脱水素化／芳香族化反応は、約 75 と 300 の間の温度で行われる。幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、脱水素化／芳香族化反応は、約 75 と 200 の間の温度で行われる。

#### 【0133】

##### < 溶媒 >

幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、適切な溶媒は、炭素触媒への低い反応性を有する任意の溶媒である。1つの実施形態において、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタンなどの、塩素化溶媒が使用される。他の状況において、アセトニトリルまたはDMFなどの溶媒が使用される。幾つかの実施形態において、水は溶媒として使用される。あまり好ましくない溶媒は、メタノール、エタノール及び／又はテトラヒドロフランなどの溶媒を含む。

#### 【0134】

さらに随意の実施形態において、反応には溶媒がない。例えば、1つの場合において、反応は、本明細書に記載されるような加熱した触媒活性の炭素触媒と接触させられる気体反応物（例えば、メタン）を含む。別の場合において、反応は、本明細書に記載されるような加熱した触媒活性の炭素触媒と接触させられる液体反応物を含み、そのため、該反応には、さらなる溶媒がない。別の場合において、反応は、本明細書に記載される触媒活性の炭素触媒と接触させられる固体反応物を含み、ここで、加熱によって、固体は溶解、液体反応物を形成する。

#### 【0135】

##### < 官能基 >

幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、出発物質は、1以上の官能基を含む。このような基質内で、1つの実施形態において、1つの官能基のみが変化する（例えば、基質は、アルケンおよびアルコールを含み、アルコールのみが酸化される）。代替の実施形態において、1つを超える官能基が変化する（例えば、アルコール基は酸化され、ニトリル基が水化される）。さらなる実施形態において、有機分子に存在する他の官能基は、本明細書に記載される反応条件による影響を受けない（すなわち、官能基は反応条件に対して安定している）。例えば、シリルエーテルは、本明細書に記載される反応条件下で開裂されないが、カルボン酸へのニトリルの変換を可能にする。

#### 【0136】

さらなる実施形態において、変化する官能基は、1つを超える変化を受けることが随意に可能である。例えば、メチル基は、アルコールに変化し、アルデヒドにさらに酸化される。

#### 【0137】

##### < ターンオーバー >

幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、反応に関するターンオーバー数は、およそ  $10^{-5}$  から約 1,000,000 までである。幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、反応に関するターンオーバー数は、およそ  $10^{-4}$  から約  $10^4$  までである。任典型的な実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、反応に関するターンオーバー数は、(触媒の1質量当たりの生成物のモルで発現された)およそ  $10^{-2}$  である。

10

#### 【0138】

##### < 助触媒 >

幾つかの実施形態において、本明細書に記載される、任意の触媒活性の不均一炭素触媒媒介性の反応に関して、反応混合物は助触媒をさらに含む。1つの実施形態において、このような助触媒は、例えば、窒化炭素、窒化硼素、窒化硼素炭素などである。幾つかの実施形態において、助触媒は、酸化触媒(例えば、二酸化チタン、二酸化マンガン)である。幾つかの実施形態において、助触媒は、脱水素触媒(例えば、Pd/ZnO)である。

20

#### 【0139】

##### < 共試薬 >

さらなる随意の実施形態において、本明細書に記載される任意の炭素触媒媒介性の反応は、共試薬がある状態で随意に行われる。1つの実施形態において、このような共同試薬は、オゾン、過酸化水素、オキソン、分子酸素などの、追加の酸化剤である。別の実施形態において、追加の試薬は、DesmartinペルヨージナンまたはSwern酸化試薬などの、本明細書に記載される手順との相乗効果がある補足的な試薬であり得る。

#### 【0140】

##### < 炭素触媒で触媒した変化 >

酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、様々な反応に使用され、活性化されていない基質(例えば、炭化水素)の酸化及び/又は他の反応性基質(例えば、アルケン(alkenes)、アルキンまたは本明細書に記載される他の基質)の酸化また水化、及び/又は様々な不活性基質または活性化した基質の縮合または脱水素反応に使用される。これらの反応において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、酸性の特性、脱水性の特性、酸化特性、脱水素化特性、酸化還元特性、またはそれらの任意の組み合わせなどの、1つ以上の典型的な特性によって、その触媒効果を働かせる。

30

#### 【0141】

これらの反応の例は、図2乃至6に示される。さらに、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、アルコール酸化または図7乃至8に示されるようなアルキン水化に使用され得る。酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、ケトンおよびアルデヒドの縮合反応を介してカルコンの形成を触媒するために使用される。この反応の研究結果は図9に示される。図9にも示されるように、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、アルコールおよびアルキンの出発原料が、それぞれ、酸化および水化され、ケトンおよびアルデヒドを形成する、自己-タンデム触媒作用に使用され、これらのカルコンへの縮合もまた、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトによって触媒される。自己-タンデム触媒作用において、反応は、実質的に同じ時間に同じ槽で生じ、反応の開始時に1回だけ酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの付加によって触媒される。図10は、含硫化合物の酸化を示す。

40

#### 【0142】

##### < 酸化反応 >

酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、触媒が、1以上の、C-H結合、硫黄原子

50

、及び／又は有機反応物中の窒素原子に作用する、様々な酸化反応を触媒する。反応の例は、炭化水素の酸化、アルケンのジオンへの酸化、メチルベンゼンのそれぞれのアルデヒドへの酸化、ジアリールメタンなどの二置換のメチレンの、それぞれのケトンへの酸化、および環式の、水素化した種の芳香族化、例えば、ナフタレンを形成するためのテトラリンの芳香族化などの、脱水素反応、を含む。

#### 【0143】

<オレフィンのジオンへの酸化>

図2に示されるように、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、アルケン（オレフィン）のジオンへの酸化を触媒するために使用される。アルケン酸化において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、アルケンのジオンへの変化のための触媒酸化剤として機能する。触媒反応は、アルケンの酸化を可能にするのに適切な条件下で、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトをアルケンと混合させることによって行われる。形成されたジオンは、（例えば、分別蒸留によって）反応の間に取り除かれるか、またはその後に取り除かれる。

10

#### 【0144】

具体的な実施形態において、アルケンは、芳香族または脂肪族である。具体的な実施形態において、アルケンは、非置換型（例えば、エタンガス）、一置換、二置換、三置換または四置換のアルケンである。幾つかの実施形態において、アルケンは、シスアルケンである。他の実施形態において、アルケンは、トランスアルケンである。さらなる実施形態において、アルケンは、ヘテロ芳香族、シクロアルケン、またはヘテロシクロアルケンである。アルケンの例は、限定されないが、シス-スチルベン（図3）およびその官能性誘導体を含む。

20

#### 【0145】

さらなる実施形態において、飽和の、部分的に不飽和の及び／又は不飽和の鎖、または脂肪酸、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、またはヘテロアリのルの環などの環の上で存在するアルケン基もまた、対応するジオンに酸化される。他の複素環式化合物含有基質及び／又は他のシクロアルキル含有基質は、類似した反応性を示すことが予期される。このような基質の例は：ヘテロアリール環が、イミダゾール、ピラゾール、ピロール、ピロリジン、ピリジン、ピペリジン、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール（すべての異性体）、テトラゾール、チオフエン、フラン、チオフラン、インドール、インドリン、および他のものを含む、ヘテロアリールエテン；シクロアルキルが、シクロブタン、シクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、および他のものを含む、シクロアルキル-エテン；ヘテロシクロアルキルが、ピロリジン、ピペリジンなどを含む、ヘテロシクロアルキル-エテンを含む。

30

#### 【0146】

さらなる態様において、このようなアルケン基質のいずれかに関して、（例えば、電子供与性または電子吸引性の置換基の組み込みによる）基質アルケンの電子特性の摂動は、所望生成物の単離収率に著しい影響を与えることはない。したがって、電子供与基（例えば、メトキシ、ジアルキルアミノ、または他の電子供与基）または電子吸引基（例えば、ニトロ、ハロ、または他の電子吸引基）のいずれかを含む基質は、本明細書に記載される炭素触媒がある状態で酸化を受けやすい。したがって、本明細書に提示される触媒活性の炭素触媒がある状態での酸化の方法には、広い合成的有用性がある。

40

#### 【0147】

幾つかの典型的な実施形態において、反応は、1乃至400重量%、特に200重量%の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトがある状態で、6乃至48時間、より具体的には24時間の間、100と120の間の温度で行われる。

#### 【0148】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

50

## 【0149】

大きな置換基を有するアルケンまたは他の化合物において、その置換基および形状は、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトが酸化を触媒するかどうかに関しての役割を果たす。例えば、芳香族基およびアルケンのシス配置は、それらの酸化のための適切な又は最適な条件に影響を与える。置換基または形状の役割は、立体障害またはアルケンと触媒の表面の間の相互作用の定位から派生する。

## 【0150】

<メチル基のアルデヒドへの酸化>

図4に示されるように、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、アリール環上に存在するメチル基（例えば、メチルベンゼン）のアルデヒドへの酸化を触媒するために使用される。一例として、図4に示されるモデル化合物、トルエンなどの多くのメチルベンゼンは非常に低コストである。この基質のベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、または安息香酸への酸化は、実行するのがしばしば難しく、ほぼ例外なく、金属の使用を必要とする。したがって、本明細書に記載される炭素触媒（例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイト）は、メチルベンゼン（トルエン）の、対応するベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、または安息香酸への酸化を達成するための迅速で低コストなルートを提供する。

## 【0151】

さらなる実施形態において、脂肪酸などの、飽和の、部分的に不飽和の及び/又は不飽和の鎖、またはシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、またはヘテロアリール環などの環上で存在するメチル基もまた、対応するアルデヒドに酸化される。他の複素環式化合物含有基質及び/又は他のシクロアルキル含有基質及び/又は他のアルカンは、類似した反応性を遅らせることが予期される。このような基質の例は：イミダゾール、ピラゾール、ピロール、ピロリジン、ピリジン、ピペリジン、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール（すべての異性体）、テトラゾール、チオフエン、フラン、チオフラン、インドール、インドリン、および他のものなどの、メチル置換のヘテロアリール環；メチルシクロヘキサン、（対応するアルデヒドに酸化された）メチルシクロヘプタン、および他のものなどの、シクロアルキル；2-メチルピロリジン、4-メチルピペリジンなどの、ヘテロシクロアルキル；分枝したアルキル中のメチル基などを含む。

## 【0152】

さらなる態様において、基質を含むこのようなメチル基のいずれかに関して、（例えば、電子供与性または電子吸引性の置換基の組み込みによる）基質を含むメチル基の電子特性の摂動は、所望生成物の単離収率に著しい影響を与えることはない。したがって、電子供与基（例えば、メトキシ、ジアルキルアミノ、または他の電子供与基）または電子吸引基（例えば、ニトロ、ハロ、または他の電子吸引基）のいずれかを含む基質は、本明細書に記載される炭素触媒がある状態で酸化を受けやすい。したがって、本明細書に提示される触媒活性の炭素触媒がある状態での酸化の方法には、広い合成的有用性がある。

## 【0153】

典型的な実施形態において、反応は、1乃至1000重量%の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトがある状態で、6乃至48時間、100と120の間の温度で行われる。

## 【0154】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

## 【0155】

<二置換のメチレンのケトンへの酸化>

図5に示されるように、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、ジアリールメタンなどの二置換のメチレンの、ケトンへの酸化を触媒するために使用される。二置換のメチレンの例は、ジフェニルメタンを含み、これは、相当するジフェニルケトンに酸化される

。

## 【0156】

さらなる実施形態において、例えば、脂肪酸などの、飽和の、部分的に不飽和の及び／又は不飽和のアルキル鎖、またはシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、またはヘテロアリアル環などの環におけるメチレン基もまた、対応するケトンに酸化される。一例として、（対応するケトンに酸化される）4 - （p - ニトロベンジル） - ピリジンなどの、複素環式化合物含有分子は、本明細書に記載される炭素触媒がある状態で酸化される。

## 【0157】

他の複素環式化合物含有基質及び／又は他の環状基質は、類似した反応性を遅らせることが予期される。このような基質の例は：メチレンが、イミダゾール、ピラゾール、ピロール、ピロリジン、ピリジン、ピペリジン、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール（すべての異性体）、テトラゾール、チオフェン、フラン、チオフラン、インドール、インドリン、および他のものなどの、ヘテロアリアル環と置換される、二置換のメチレン；メチレンが、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロプロパン、シクロブタンおよび（対応するケトンに酸化される）他のもの、および他のものと置換される、二置換のメチレン；メチレンが、2 - メチルピロリジン、4 - メチルピペリジンなどの、ヘテロシクロアルキルと置換される、二置換のメチレンを含む。

## 【0158】

さらなる態様において、任意の二置換のメチレンに関して、（例えば、電子供与性または電子吸引性の置換基の組み込みによる）二置換のメチレンの基質の電子特性の摂動は、所望生成物の単離収率に著しい影響を与えることはない。したがって、電子供与基（例えば、メトキシ、ジアルキルアミノ、または他の電子供与基）または電子吸引基（例えば、ニトロ、ハロ、または他の電子吸引基）のいずれかを含む基質は、本明細書に記載される炭素触媒がある状態で酸化を受けやすい。したがって、本明細書に提示される触媒活性の炭素触媒がある状態での酸化の方法には、広い合成的有用性がある。

## 【0159】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

## 【0160】

## &lt;炭化水素の酸化&gt;

幾つかの実施形態において、本明細書に記載される触媒活性の炭素触媒は、炭化水素（例えば、メタン、エタン、エテンまたは他の炭化水素）のための酸化剤として機能する。このような状況において、炭化水素は、適切な時間及び／又は適温で、触媒活性の炭素触媒に曝されるときに、アルコールに酸化される。さらなる選択において、アルコール酸化生成物は、より長い時間及び／又はより高温で、触媒活性の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトへの曝露によって、アルデヒドまたはケトンにさらに酸化される。例えば、メタンは、メタノールに酸化されるか、またはホルムアルデヒドに随意にさらに酸化されるか、またはギ酸にさらにもっと酸化される。

## 【0161】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

## 【0162】

## &lt;アルコールのケトンまたはアルデヒドへの酸化&gt;

アルコール酸化において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、第1または第2のアルコールの、それぞれのケトンまたはアルデヒドへの変化のための触媒酸化剤として機能し得る。1つのこのような反応の例は、図7に示される。触媒反応は、アルコールの酸化を可能にするのに適切な条件下で、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトをアルコールと混合することによって行われる。形成されたケトンまたはアルデヒドは、反応の間



に取り除かれるか、またはその後に取り除かれる。ケトンのみが形成されるか、アルデヒドのみが形成されるか、またはケトンとアルデヒドの組み合わせが形成される。雰囲気酸素などの酸素、または別の分子は、アルコール酸化反応において最終酸化剤として働き得る。酸化反応は、ラジカル種を使用して進められ得る。

【0163】

具体的な実施形態によると、アルコールは、芳香族または脂肪族である。変換速度は、芳香族アルコールに関して、その脂肪族アナログよりも高い。別の実施形態によると、アルコールは、ベンジル型アルコールである。

【0164】

さらなる実施形態において、例えば、飽和の、部分的に不飽和の及び/又は不飽和のアルキル鎖、またはシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、またはヘテロアリアル環などの環におけるアルコール基もまた、対応するアルデヒドに酸化される。一例として、3-インドリルメタノール、2-チオフエンメタノールなどの、複素環式化合物含有分子は、本明細書に記載される炭素触媒がある状態で、対応するアルデヒドに酸化される。

10

【0165】

他の複素環式化合物含有基質及び/又は他の環状基質は、類似した反応性を遅らせることが予期される。このような基質の例は：イミダゾール、ピラゾール、ピロール、ピロリジン、ピリジン、ピペリジン、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール（すべての異性体）、テトラゾール、チオフエン、フラン、チオフラン、インドール、インドリン、および他のものなどの、メタノール置換のヘテロアリアル環；シクロプロパン、シクロブタン、シクロプロパン、シクロヘキサン、（対応するアルデヒドに酸化される）シクロヘプタン、および他のものなどの、メタノール置換のシクロアルキル；ピロリジン、4-ピペリジンなどの、メタノール置換のヘテロシクロアルキルを含む。

20

【0166】

さらなる態様において、メタノール置換の化合物に関して、（例えば、電子供与性または電子吸引性の置換基の組み込みによる）メタノール置換の基質の電子特性の摂動は、所望生成物の単離収率に著しい影響を与えることはない。したがって、電子供与基（例えば、メトキシ、ジアルキルアミノ、または他の電子供与基）または電子吸引基（例えば、ニトロ、ハロ、または他の電子吸引基）のいずれかを含む基質は、本明細書に記載される炭素触媒がある状態で酸化を受けやすい。したがって、本明細書に提示される触媒活性の炭素触媒がある状態での酸化の方法には、広い合成的有用性がある。

30

【0167】

特定の典型的な実施形態において、酸化反応は、75 を超える、より具体的には75と150 の間の温度で、または100 を超える、より具体的には100 と150 の間の温度で行われる。使用される酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの量は、少なくとも50重量%、より具体的には50重量%と200重量%の間である。アルコールのケトンまたはアルデヒドに対する変換は、少なくとも85%、より具体的には少なくとも99%である。反応生成物中のケトンまたはアルデヒド：酸の比率は、92：7またはそれ以上ある。

【0168】

別の典型的な実施形態において、反応は、100 で24時間、200重量%の触媒によって行なわれる。

40

【0169】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

【0170】

<チオールおよびスルフィドの酸化>

酸化グラフェンまたは酸化グラファイトなどの炭素触媒は、チオールおよびスルフィドの、それぞれ対応するジスルフィドおよびスルホキシドへの酸化を促進する。このような

50

反応の例は、図 10 に示される。特異的な実施形態によると、チオールまたはスルフィドは、芳香族または脂肪族である。

#### 【0171】

さらなる実施形態において、例えば、飽和の、部分的に不飽和の及び／又は不飽和のアルキル鎖、またはシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、またはヘテロアリール環などの環におけるチオールまたはスルフィドの基もまた、対応するジスルフィドまたはスルホキシドに酸化される。一例として、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトがある状態で、チオフェノールは、対応するジスルフィドに酸化され、ジフェニルスルフィドは、対応するスルホキシドに酸化される。

#### 【0172】

他の複素環式化合物含有基質及び／又は他の環状基質は、類似した反応性を遅らせることが予期される。このような基質の例は：イミダゾール、ピラゾール、ピロール、ピロリジン、ピリジン、ピペリジン、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール（すべての異性体）、テトラゾール、チオフェン、フラン、チオフラン、インドール、インドリン、および他のものなどの、チオール置換のヘテロアリール環；シクロプロパン、シクロブタン、シクロプロパン、シクロヘキサン、（対応するアルデヒドに酸化される）シクロヘプタン、および他のものなどの、メタノール置換のシクロアルキル；ピロリジン、4 - ピペリジンなどの、メタノール置換のヘテロシクロアルキルを含む。

#### 【0173】

さらなる実施形態において、チオール置換の化合物に関して、（例えば、電子供与性または電子吸引性の置換基の組み込みによる）チオールの基質の電子特性の摂動は、所望生成物の単離収率に著しい影響を与えることはない。したがって、電子供与基（例えば、メトキシ、ジアルキルアミノ、または他の電子供与基）または電子吸引基（例えば、ニトロ、ハロ、または他の電子吸引基）のいずれかを含む基質は、本明細書に記載される炭素触媒がある状態で酸化を受けやすい。例えば、電子豊富なチオール（エントリー（entries）4 - 7）および電子不足なチオール（エントリー（entries）8 - 10）は、それぞれの二硫化物（94 - 99%）の優れた単離収率を与えた。実行される反応のいずれにおいても、（2 - アミノチオフェノールの場合の N - 酸化を含む）過剰酸化は観察されず、観察されたのは、第二クロムの硫酸カリウム（ $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）および他の遷移金属ベースの酸化触媒であった。したがって、本明細書に提示される触媒活性の炭素触媒がある状態での酸化の方法には、広い合成的有用性がある。

#### 【0174】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

#### 【0175】

##### < 窒素含有化合物の酸化 >

1つの実施形態において、本明細書に記載される炭素触媒、例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、アミン（例えば、トリエチルアミン、トリフェニルアミンまたは他の安定性の第三級アミン）または N - 複素環式化合物（例えば、ピリジン、ピペリジン、ピロリジンなど）などの窒素含有化合物の、対応する N - オキシドへの酸化に適している。他の窒素官能基への酸化は、アミンの、ニトロ、ニトロソ、ジアゾ、およびジアゾニウムの種への酸化を含むことも同様に予期される。1つの実施形態において、第1アミン（例えば、ベンジルアミン）の酸化は、対応するアルデヒド（例えば、ベンジルアミンからベンズアルデヒド）をもたらす。

#### 【0176】

さらなる態様において、窒素含有化合物に関して、（例えば、電子供与性または電子吸引性の置換基の組み込みによる）基質の電子特性の摂動は、所望生成物の単離収率に著しい影響を与えることはない。したがって、電子供与基（例えば、メトキシ、ジアルキルアミノ、または他の電子供与基）または電子吸引基（例えば、ニトロ、ハロ、または他の電

10

20

30

40

50

子吸引基)のいずれかを含む基質は、本明細書に記載される触媒活性の炭素触媒がある状態で酸化を受けやすい。

【0177】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

【0178】

<イミンの酸化>

さらなる実施形態において、イミンの酸化グラフェンまたは酸化グラファイトとの反応は、アルデヒドまたはカルボン酸などの、他の酸化生成物をもたらすと予期される。特定の場合において、イミンN-オキシド酸化生成物の分離が、(例えば、加水分解前の、または特に安定性のイミンの調製の間の脱水によって)可能である。

10

【0179】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

【0180】

<脱水素反応>

図6に示されるように、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、環式の、水素化した種の芳香族化、例えばテトラリンのナフタレンへの又はジヒドロナフタレンのナフタレンへの芳香族化などの、脱水素反応を触媒するために使用される。この脱水素化の化学作用は、この反応を他の反応と組み合わせるときに有用である。

20

【0181】

他の複素環式化合物含有基質及び/又は他の環状基質は、類似した反応性を遅らせることが予期される。このような基質の例は：テトラヒドロキノリン、1,2-ジヒドロキノリンなどを含む

【0182】

さらなる態様において(例えば、電子供与性または電子吸引性の置換基の組み込みによる)基質の電子特性の摂動は、所望生成物の単離収率に著しい影響を与えることはない。したがって、電子供与基(例えば、メトキシ、ジアルキルアミノ、または他の電子供与基)または電子吸引基(例えば、ニトロ、ハロ、または他の電子吸引基)のいずれかを含む基質は、本明細書に記載される炭素触媒がある状態で酸化を受けやすい。

30

【0183】

したがって、本明細書に提示される触媒活性の炭素触媒がある状態での脱水素化の方法には、広い合成的有用性がある。

【0184】

典型的な実施形態において、脱水素反応は、1000重量%に対する1重量%未満の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトがある状態で、6-48時間の間、100と120の間の温度で行われる。

40

【0185】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

【0186】

<水和反応>

<アルキンのケトンへの水化>

アルキン水化において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、非置換型、一置換または二置換のアルキンの、対応するケトンへの変化のための、触媒酸化剤として機能し得る。触媒反応は、アルキンの水化を可能にするのに適切な条件下で、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトをアルキンと混合させることによって行われる。形成されたケトン

50

は、反応の間に取り除かれるか、またはその後に取り除かれる。アルキン水化の例は、図 8 に示される。

【 0 1 8 7 】

具体的な実施形態において、アルキンは、芳香族または脂肪族である。変換速度は、芳香族アルキンに関して、その脂肪族アナログよりも高い。アルキンに関する変換速度は、少なくとも 5 2 %、より具体的には少なくとも 9 8 % である。

【 0 1 8 8 】

典型的な実施形態において、反応は、1 0 0 で 2 4 時間、2 0 0 重量 % の触媒によって行なわれる。

【 0 1 8 9 】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

【 0 1 9 0 】

< アルケンのアルコールへの水化 >

アルケン ( a l k e n e ) 水化において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、アルケンの、対応するアルコールへの変化のための触媒酸化剤として機能し得る。触媒反応は、アルキンの水化を可能にするのに適切な条件下で、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトをアルキンと混合させることによって行われる。形成されたケトン、反応の間に取り除かれるか、またはその後に取り除かれる。

【 0 1 9 1 】

具体的な実施形態において、アルケンは、非置換型、一置換、二置換、三置換または四置換のアルケンであり、芳香族または脂肪族である。幾つかの実施形態において、アルケンは、シスアルケンである。他の実施形態において、アルケンは、トランスアルケンである。変換速度は、芳香族アルキンに関して、その脂肪族アナログよりも高い。

【 0 1 9 2 】

典型的な実施形態において、反応は、1 0 0 で 2 4 時間、2 0 0 重量 % の触媒によって行なわれる。

【 0 1 9 3 】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

【 0 1 9 4 】

< ニトリルの水化 >

ニトリル水化において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、ニトリルの、対応するカルボン酸塩及び / 又はカルボン酸への変化のための、触媒酸化剤として機能し得る。触媒反応は、ニトリルの水化を可能にするのに適切な条件下で、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトをニトリルと混合させることによって行われる。形成されたカルボン酸は、反応の間に取り除かれるか、またはその後に取り除かれる。

【 0 1 9 5 】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

【 0 1 9 6 】

< イミンの水化 >

イミン水化において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、イミンの、対応するアミンへの変化のための、触媒酸化剤として機能し得る。触媒反応は、イミンの水化を可能にするのに適切な条件下で、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトをイミンと混合させることによって行われる。形成されたアミンは、反応の間に取り除かれるか、またはその後に取り除かれる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 9 7 】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

## 【 0 1 9 8 】

< 縮合反応および自己 - タンデムの酸化 - 水化 - アルドール共役 >

酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、ケトンおよびアルデヒドのカルコンへの縮合反応を触媒するために使用される。図 9 に示される、別の実施形態によると、自己 - タンデムの酸化 - 水化 - アルドール共役反応が使用される。特に、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、アルキンおよびアルコールからの、1つの槽における自己 - タンデム反応を介するカルコンの形成を触媒するために使用される。アルキンおよびアルコールは、それぞれの対応するメチルケトンまたはアルデヒドに水化または酸化され、その反応は、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトによって触媒されている。その後、ケトンまたはアルデヒドは、C l a i s e n - S c h m i d t 縮合を受け、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトによっても触媒されることで、様々なカルコン生成物を形成す。したがって、全体的なカルコン形成において、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、アルコール酸化、アルキン水化、および C - C 結合を形成する縮合を触媒する。

10

## 【 0 1 9 9 】

カルコンの自己 - タンデム合成におけるアルコールとアルキンの直接の共役は、多くの状況において最も効果的であるが、自己 - タンデム合成において起こるこれらの反応の各々は、別々に実行され得る。例えば、アルコール酸化およびアルキン水化の方法が上に記載される。これらの反応の生成物は、その後、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトがある状態で反応され得、カルコンを形成する。他のものからのケトンおよびアルデヒドも、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトがある状態で組み合わせられ得、カルコンを形成する。

20

## 【 0 2 0 0 】

アルコールの例は、ベンジルアルコール、p - メトキシベンジルアルコール、および p - ニトロベンジルアルコールを含む。アルキンの例は、調査された、フェニルアセチレン、p - メトキシフェニルアセチレン、および p - ニトロフェニルアセチレンを含む。ケトンの例は、調査された、アセトフェノン、p - メトキシアセトフェノン、および p - ニトロアセトフェンを含む。アルデヒドの例は、これらの反応における、ベンズアルデヒド、p - メチオキシベンズアルデヒド、および p - ニトロベンズアルデヒドを含む。カルコンを調製するために、他の置換されたベンズアルデヒドが利用され得る。同様に、他のアルコール、アルコールまたはメチルケトンが利用され得る。

30

## 【 0 2 0 1 】

典型的な実施形態において、縮合反応は、1 0 0 0 重量 % に対する 1 重量 % 未満の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトがある状態で、1 4 - 2 4 時間の間、8 0 と 1 5 0 の間の温度で行われる。

## 【 0 2 0 2 】

反応条件は、収率を増加させるために、本明細書に記載される任意の反応に関して最適化される。それらはまた、競合する副反応を減少させるために最適化され得る。特定の実施形態において、収率は、少なくとも 5 0 %、少なくとも 6 0 %、少なくとも 8 0 %、少なくとも 9 0 %、または少なくとも 9 5 % である。反応に関するターンオーバー数は、(触媒の 1 質量当たりの生成物のモルで発現された) およそ 1 0 - 2 である。

40

## 【 0 2 0 3 】

典型的な実施形態において、反応は、2 5 、または 7 5 を超える、より具体的には 7 5 と 1 5 0 の間の温度で、または 1 0 0 を超える、より具体的には 1 0 0 と 1 5 0 の間の温度で行われる。特定の実施形態において、反応温度は、1 0 0 と 1 2 0 の間である。

## 【 0 2 0 4 】

50

幾つかの実施形態において、反応時間は、3時間から144時間の間である。必要とされる時間は、触媒される反応のタイプによって変化し得る。

#### 【0205】

上記のセクションに記載されるような、触媒充填、反応時間、溶媒および反応温度の任意の組み合わせが、上記または下記に記載される実施形態のいずれかの範囲内にあるものとして熟慮されることが認識されるであろう。

#### 【0206】

具体的な反応条件、ターンオーバーおよび収率が本明細書に明記されるが、上記の条件、ターンオーバーおよび収率は、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトによって触媒される任意の反応に適用され得る。

10

#### 【実施例】

#### 【0207】

本発明は、以下の実施例への言及を通して、より一層理解され得る。これらの例は、典型的な実施形態のみを記載するために含まれ、本発明の全範囲を包含するように理解されるべきはでない。

#### 【0208】

実施例1 - 酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒の調製

これらの実施例に含まれる幾つかの実験に使用される酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを、以下の方法によって調製した。他のものを、Staudenmaierの方法を使用して調製した。両方の方法は、結果的に、適切な触媒をもたらした。

20

#### 【0209】

修正されたHummeresの方法を使用して、酸化グラファイトを調製した。100 mLの反応フラスコに、天然の片状グラファイト(3.0 g; SP-1, Bay Carbon Inc. またはAlfa Aesar [99%; 7-10 μm])、濃硫酸(75 mL)、および攪拌棒を入れ、その後、それを氷浴上で冷却した。フラスコに、その後、KMnO<sub>4</sub> (9.0 g)を2時間ゆっくりと入れ、暗色の混合物を得た。付加の割合を慎重に制御し、懸濁液の温度が20 °Cを超えるのを防いだ。0 °Cで1時間攪拌した後に、混合物を、35 °Cで0.5時間加熱した。フラスコを、その後、室温まで冷却し、混合物を150 mLの氷水へ注ぐことによって反応をクエンチし、室温で0.5時間攪拌した。混合物を、水でさらに400 mLまで希釈し、過酸化水素(7.5 mL)の30%の水溶液によって処理した。結果として生じた明るい黄色の混合物を、その後、ろ過し、水溶性のHCl溶液(6.0 N)(800 mL)および水(4.0 L)で洗浄した。pH値が中性となるまで濾液をモニタリングし、水溶性の塩化バリウムまたは硝酸銀の濾液への付加による沈澱物は観察されなかった。ろ過した固形物を収集し、高真空下で乾燥し、暗褐色粉末として所望生成物(5.1 g)を得た。スペクトルデータは文学的価値と一致した。

30

#### 【0210】

実施例2：酸化グラファイトの調製

100 mLの反応フラスコに、天然の片状グラファイト(6.0 g; SP-1, Bay Carbon Inc. またはAlfa Aesar [99%; 7-10 μm])、濃硫酸(25 mL)、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (5 g)、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5 g)、および攪拌棒を入れ、その後、混合物を80 °Cで4.5時間加熱した。混合物を、その後、室温まで冷却した。次に、混合物を、水(1 L)で希釈し、約8-10時間の間そのままにしておいた。前処理したグラファイトを、濾過によって収集し、水(0.5 L)で洗浄した。沈澱物を、空气中で1日乾燥し、濃縮したH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (230 mL)に移動させた。混合物に、その後、KMnO<sub>4</sub> (30 g)を2時間にわたってゆっくりと入れ、暗色の混合物を得た。付加の割合を慎重に制御し、懸濁液の温度が10 °Cを超えるのを防いだ。混合物を、0 °Cで1時間攪拌した。混合物を、その後、35 °Cで2時間加熱した。フラスコを、その後、室温まで冷却し、混合物を460 mLの氷水へ注ぐことによって反応をクエンチし、室温で2時間攪拌した。混合物を、さらに水で1.4 Lまで希釈し、過酸化水素(25 mL)の3

40

50

0 % の水溶液で処置した。結果として生じた明るい黄色の混合物を、その後、ろ過し、水溶性の  $\text{HCl}$  溶液 (10 %) (2.5 L) で洗浄し、その後、水で洗浄した。pH 値が中性となるまで濾液をモニタリングし、水溶性の塩化バリウムまたは硝酸銀の濾液への付加による沈澱物は観察されない。ろ過した固形物を、収集し、高真空下で乾燥し、暗褐色粉末として生成物 (11 g) を得た。

#### 【0211】

##### 実施例 3：酸化グラファイトの調製

250 mL の反応フラスコに、天然の片状グラファイト (1.56 g; SP-1 Bay Carbon Inc. または Alfa Aesar [99%; 7-10  $\mu\text{m}$ ])、50 mL の濃硫酸、25 mL の発煙硝酸、および攪拌棒を入れ、その後、それを氷浴中で冷却した。フラスコに、その後、攪拌下で  $\text{NaClO}_3$  (3.25 g; 注：幾つかの場合において、反応の間に生じ得る  $\text{KClO}_4$  の水溶性が原因で、 $\text{NaClO}_3$  が、 $\text{KClO}_3$  より好ましい) を入れた。 $\text{NaClO}_3$  (3.25 g) を、1 日当たり 11 時間続けて 1 時間毎に入れた。この手順を、3 日間 (3 d) 繰り返した。結果として生じる混合物を、2 L の脱イオン水へ注ぐ。不均一分散を、その後、粗フリットロート (coarse fritted funnel) またはナイロン濾過膜 (0.2  $\mu\text{m}$ , Whatman) を介してろ過し、分離した物質を、さらなる脱イオン水 (3 L) および 6 N  $\text{HCl}$  (1 L) で洗浄する。ろ過した固形物を、収集し、高真空で乾燥し、暗褐色粉末として生成物 (3.61 g) を得た。

#### 【0212】

##### 実施例 4：酸化グラフェンの調製

グラフェン基質を反応チャンバー中に提供する。基質は、3150  $\text{cm}^{-1}$ 、1685  $\text{cm}^{-1}$ 、1280  $\text{cm}^{-1}$  または 1140  $\text{cm}^{-1}$  では 1 以上の FT-IR ピークを示さない。次に、酸素のプラズマ励起種を、プラズマ発生器から反応チャンバーに移動させ、グラフェン基質の露出面と接触させる。基質の FT-IR スペクトルが、3150  $\text{cm}^{-1}$ 、1685  $\text{cm}^{-1}$ 、1280  $\text{cm}^{-1}$  または 1140  $\text{cm}^{-1}$  で 1 以上のピークを示すまで、グラフェン基質を酸素のプラズマ励起種に曝す。グラフェン基質は、グラフェン基質の露出面に酸化グラフェンの層を有する。

#### 【0213】

##### 実施例 5 - 酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを使用するアルケンの酸化

酸化グラフェンまたは酸化グラファイトはまた、アルケンを酸化させるために使用され得る。アルケンはまた、当該技術分野において時にオレフィンと呼ばれる。シス-スチルベン (アルケン) のベンジル (ジオン) への酸化のための一般的な反応スキームは、図 2 で見られ得る。1 つの試験において、100 での、24 時間の 20 重量% の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトでシス-スチルベンの反応後、56 % の変換を得、それは、ベンジルの分離後に、49 % の収率を結果的にもたらした。反応混合物において安息香または他の酸化生成物は観察されなかった。

#### 【0214】

典型的な調製において、7.5 mL のバイアルに、酸化グラフェンまたは酸化グラファイト (200 mg)、シス-スチルベン (50 mg)、 $\text{CHCl}_3$  (0.5 mL) および磁気攪拌棒を入れた。バイアルを、その後、周囲大気下でテフロン (登録商標) 加工のキャップで密閉し、100 で 24 時間加熱した。反応が完了した後、混合物を、室温まで冷却し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) で洗浄した。濾液を収集し、溶媒を蒸発させることで、粗生成物を得、それを、その後、シリカクロマトグラフィーによって精製し (溶離液としての  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  または  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / ヘキサン)、溶媒を減圧下で取り除き、所望生成物を得た。すべての分離した生成物は、文献で以前に報告された分光分析データに一致した。この反応を図 3 に示す。

#### 【0215】

表 1 および 2 に要約されるように、シス-スチルベンのベンジルへの酸化を、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの充填および反応温度に関して最適化した。一般に、反応

に使用される酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの充填は、ベンジル生成物の収率を増加させることが見られたが、400重量%を越える改善は観察されなかった。酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの充填量にかかわらず、低温（＜60℃）で最小の変換が観察されたが；100℃の温度またはそれを超える体温で、収率は、恐らく酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの基質の熱劣化が原因で減少した。窒素雰囲気の使用も、空気の代わりに調査したが、生成物の収率に対する最小の効果しか観察されなかった。

【0216】

【表1】

表1. シススチルベンのベンジルへの酸化の最適化:

酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの充填の効果<sup>a</sup>

エントリー	GO	環境	単離収率 (%)
1	100 mg	周囲	49
2	150 mg	周囲	57
3	200 mg	周囲	68
4	100 mg	N <sub>2</sub>	44 <sup>b</sup>
5	200 mg	N <sub>2</sub>	58 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> すべての反応を、50mgのシススチルベンおよび0.5mLのCHCl<sub>3</sub>を使用して実行し、100℃で24時間加熱した。

<sup>b</sup> <sup>1</sup>H NMRスペクトロスコピーによって測定した収率

【0217】

【表2】

表2. シススチルベンのベンジルへの酸化の最適化:

酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの充填および温度の効果<sup>a</sup>

エントリー	GO	温度	単離収率 (%)
1	25 mg	60 °C	5
2	25 mg	80 °C	8
3	25 mg	100 °C	11
4	100 mg	100 °C	49

<sup>a</sup> すべての反応を、50mgのシススチルベン（純粋）を使用して実行し、100℃で24時間加熱した。

【0218】

最終的に、最適化した条件を測定し（50mgのシス-スチルベン、200mgの酸化グラフェンまたは酸化グラファイト、0.5mLのCHCl<sub>3</sub>、100℃、24時間）、



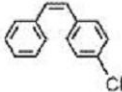
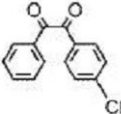
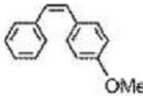
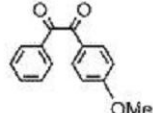
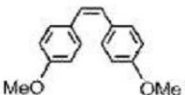
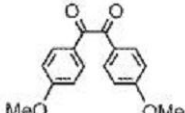
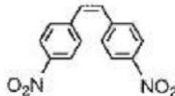
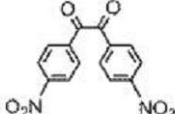
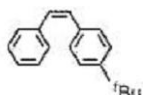
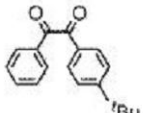
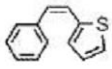
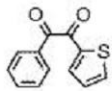
ベンジルを 68% の単離収率で得た。これらの条件を使用して、他の基質への酸化グラフェンのまたは酸化グラファイトの反応性を、一連の官能性シス - スチルベンから開始し、調査した。表 3 に要約されるように、強い電子供与基または適度の電子吸引基を特徴とする基質の使用は、それぞれのジオン生成物（エントリー 1 - 3 ; 12 - 50%）の単離収率を改善しなかった。さらに、シス - ジニトロスチルベン（エントリー 4）などの、強い電子吸引基を持つシス - スチルベンは、適度の収率（25%）でのみ所望生成物を与えた。しかしながら、弱い電子供与性のシス - スチルベン（エントリー 5）は、改善された単離収率（68%）で生成物を与えた。それにもかかわらず、これらの結果は既存の技術の著しい改善であり、これは、スチルベンまたは類似した 1, 2 - 二置換のオレフィンの、それらの対応するジオンへの酸化が、典型的に、酸化セレンウム（IV）またはクロム酸塩種などの金属触媒の使用を必要とするためである。

10

【0219】

【表 3】

表3. 酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを使用する様々な置換された  
シススチルベンの酸化<sup>a</sup>

エントリー	出発物質	生成物	単離収率
1			50%
2			38%
3			48%
4			25%
5			68%
6			12%

20

30

<sup>a</sup> すべての反応を、テフロンで密封したバイアルにおいて 100°C で 24 時間、50mg の基質および 200 mg (400 重量%) の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを使用して、0.5mL の CHCl<sub>3</sub> 中で実行した。

40

【0220】

例 6 - メチルまたはメチレン基を含む基を持つ炭化水素の酸化

典型的な調製において、7.5 mL バイアルに、酸化グラフェンまたは酸化グラファイト（100 mg）、基質（50 mg）、CHCl<sub>3</sub>（0.5 mL）および磁気攪拌棒を入れた。バイアルを、その後、周囲大気下でテフロン（登録商標）加工のキャップで密閉し、70、120 または 100 で 24 時間加熱した。反応混合物を、その後、室温まで冷却し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>（50 mL）で洗浄した。濾液を収集し、溶媒を真空下で取り除

50

き、粗生成物を得、これを、その後、シリカクロマトグラフィーによって精製した（溶離液としての、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、ヘキサン、 $\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ または $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /ヘキサン）。トルエン、4-ニトロトルエン、シクロヘキサジエン、シクロヘキセンおよびシクロヘキサンを含む酸化反応を、 $\text{CHCl}_3$ の代わりに $\text{CDCl}_3$ を使用して実行し、変換を、 $^1\text{H}$  NMRスペクトロスコピーによって直接測定した。すべての生成物は、文献で以前に報告された分光分析データに一致した。

#### 【0221】

表4に要約されるように、ベンジルメチレン基を有する様々な基質を、酸化グラフェンまたは酸化グラファイト（条件： $50\text{mg}$ の基質、 $100\text{mg}$ の酸化グラフェンまたは酸化グラファイト、 $0.5\text{mL}$   $\text{CHCl}_3$ 、 $120^\circ\text{C}$ 、 $24-48\text{h}$ ）を使用して、それらの対応するケトンおよび不飽和の生成物にうまく変換した。ジフェニルメタン（エントリー1）などの、幾つかの基質に関して、酸化は、結果的に、それぞれのケトンの形成をもたらした。ジヒドロフェナントレン（エントリー6）の場合などの、他の場合において、水素の損失および続く芳香族化が観察された。一般に、2倍に活性化されたベンジル位を有する基質の酸化は、高収率（例えば、ジフェニルメタンの場合で $72\%$ ）で対応するケトン生成物を与えた。反対に、各メチレンが単一のフェニル基によって単に活性化される、ビベンジル（エントリー2）などの基質は、減少した収率の生成物（ $17\%$ ）を与えた。ジフェニルメタン（エントリー1）は、フルオレン（エントリー3）よりも高い収率でそのそれぞれのカルボニルに酸化されるが、ビベンジルからのベンジルの減少した収率は、基質の比較的高い配座自由度が原因であり得る。ビベンジルの強固なアナログと考えられ得る、ジヒドロフェナントレンは、脱水素化も受けた。まとめると、上に記載される結果は、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトが酸化剤として使用されときのC-H活性化への基質の感受率を決定する際に、ベンジルの活性化が主要な因子であり得ることを示唆する。

#### 【0222】

粗製反応混合物の $^1\text{H}$  NMR分光分析は、この研究で調査されたほぼすべての基質に関して副産物を示さなかった。ただ1つの例外は、9,10-ジヒドロアントラセン（エントリー5）であり、これは、アントラセンとアントラキノンの混合物を明らかにした（それぞれ、 $49\%$ および $31\%$ の収率）。それに比べて、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトに関連する炭素ベースの物質である、多層カーボンナノチューブ（MWCNT）が、酸化触媒として使用されるときに、他のものによる事前の実験は、9,10-ジヒドロアントラセンのアントラセンへの酸化的脱水素化を示した。（Begin, D.; Ulrich, G.; Amadou, J.; Su, D. S.; Pham-Huu, C.; Ziesse, R. J. Mol. Catal. A: Chem. 2009, 302, 119-123; Fu, P. P.; Harvey, R. G. Chem. Rev. 1978, 78, 317-361.）事実上、アントラキノンは、MWCNT触媒反応から得られる生成物の混合物において検出されず、結果が示すのは、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの酸の反応性が、MWCNTの反応性を越えて広がるということである。例えば、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを使用して、9,10-ジヒドロアントラセン、テトラリン（エントリー7）および1,2-ジヒドロナフタレン（エントリー8）に関連する2つの基質を、上に記載される条件と同一の反応条件にさらした（ $50\text{mg}$ の基質、 $100\text{mg}$  GO,  $^1\text{H}$   $0.5\text{mL}$   $\text{CHCl}_3$ ,  $120^\circ\text{C}$ ,  $24-48$ 時間）。ナフタレンは、両方の反応において、 $24\%$ および $26\%$ の収率で特有の生成物として分離され；対応するジオン（ナフタキノン）は観察されなかった。

#### 【0223】

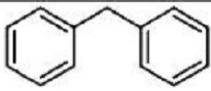
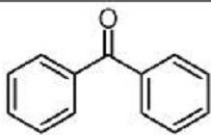
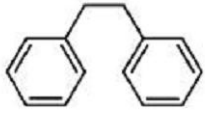
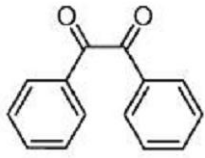
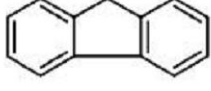
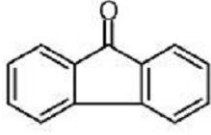
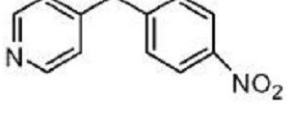
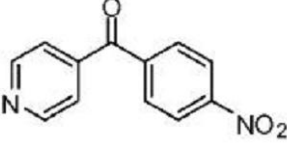
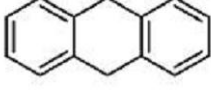
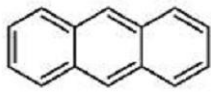
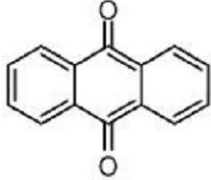
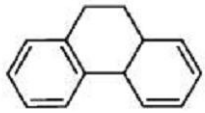
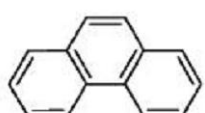
ジアリールメチレンのそれぞれのケトンへの変換に加えて、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトが、比較的低い収率とはいえ、置換したメチルベンゼンを、それらの対応するアルデヒド（エントリー9-11）へ酸化させることとも分かった。一般に、4-メチルアニソール（エントリー9）などの、強い電子供与基の取り込みは、中性の又は電子吸

引の基を運ぶメチルベンゼンと比較して、より高い単離収率で対応するアルデヒド生成物を与えた。

【 0 2 2 4 】

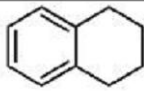
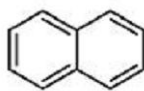
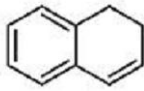
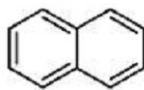
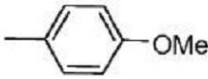
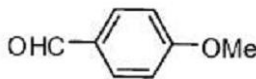
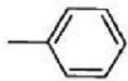
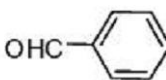
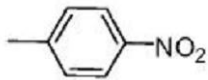
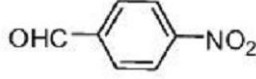
【 表 4 - 1 】

表4. 酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを使用する様々な炭化水素の酸化<sup>4</sup>

エントリー	出発物質	生成物	単離収率 %
1			72%
2			17%
3			59%
4			80%
5		 + 	49%
6			31% 85%

【 0 2 2 5 】

【表 4 - 2】

7			24%
8			26%
9			16%
10			6% <sup>[b]</sup>
11			4% <sup>[b]</sup>

<sup>a</sup> すべての反応を、テフロンで密封したバイアルにおいて120℃で24時間、50mgの基質および100mg (200重量%)の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを使用して、0.5mLのCHCl<sub>3</sub>中で実行した。

<sup>b</sup> <sup>1</sup>H NMRスペクトロスコピーによって測定した収率

## 【0226】

## 実施例7 - アルコールの酸化

様々なアルコールは、酸化グラフェンまたは酸化グラファイト触媒を使用して、ケトンまたはアルデヒドに酸化され得る。具体的な例は、以下に挙げられる。

## 【0227】

純粋な (neat) ベンジルアルコール (PhCH<sub>2</sub>OH) を、周囲条件下での20重量%の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトがある状態で、100℃に14時間加熱した。一般的な反応スキームを図7に示す。図8が示すように、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの重量パーセントの許容変動は5 - 200重量%の間である。反応温度の許容変動は25 - 100の間である。反応時間の許容変動は、3 - 144時間の間である。

## 【0228】

続く反応生成物の濾過により、<sup>1</sup>H NMRスペクトロスコピーに基づき、1:3モル比のベンジルアルデヒド (PhCHO) : PhCH<sub>2</sub>OHの混合物を得た。これらの条件下で、安息香酸 (PhCO<sub>2</sub>H) または他の副産物への過剰酸化は検出されなかった。反応生成物混合物のNMR分析および滴定法は、反応の間に水が放出されたことを示した。

## 【0229】

原子吸光および誘導結合プラズマ質量分析法は、使用された酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒が金属を僅かに、あるいは全く含まないことを示し、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトが触媒として機能し、非金属は触媒として機能しないことを示唆した。酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒能は、対応する片状グラファイトが同一条件下でアルコール酸化反応を触媒する能力がなかったことにより、さらに確認した。

## 【0230】

酸化反応で使用される酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを、反応混合物から分離し、濾過した。濾過された物質は、FT-IR (KBr) を使用して特徴づけられ、 $\nu = 3150 \text{ cm}^{-1}$  でスペクトル中の他のピークに関連する減衰した信号を示し、O-H伸

縮に及び  $1685\text{ cm}^{-1}$  で診断信号 (diagnostic signals) がないことに対応し、 $\text{C}=\text{O}$  伸縮と  $1280\text{ cm}^{-1}$  または  $1140\text{ cm}^{-1}$  で対応し、エポキシドの信号に対応する。 $\text{C}=\text{O}$  とエポキシドの吸光度信号は未使用の触媒で見られた。また、FT-IR スペクトルは、芳香族とオレフィン種の存在に対応して、 $1650\text{ cm}^{-1}$  および  $1500\text{ cm}^{-1}$  で信号を示した。これらの信号は未使用の触媒では見られなかった。また、使用された酸化グラフェンまたは酸化グラファイトにおける力伝導性も、 $15\text{ S/m}$  であると測定され、これは未使用の触媒で測定された  $2.2 \times 10^{-5}\text{ S/m}$  からの著しい増加であった。まとめると、これらの結果は、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒が、アルコール酸化反応の間に、部分的な還元を受けることを示唆する。使用された酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、他の方法によって合成された r-酸化グラフェンまたはグラフェンに類似している。

10

20

30

40

50

#### 【0231】

また、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトによるアルコールの直接酸化とは対照的に、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの触媒機能も確認された。周囲条件下で、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトが触媒としてアルコールと反応するとき、雰囲気酸素は最終酸化剤である。特に  $\text{PhCH}_2\text{OH}$  から  $\text{PhCHO}$  への、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトとの反応が、窒素雰囲気下で行なわれた。 $100^\circ\text{C}$  での24時間の反応時間後、反応混合物から取り除いたアリコート (aliquot) は  $5\text{ mol}\%$  未満の  $\text{PhCHO}$  を含み、アルコール酸化反応が酸素がない状態で進むことができなかったことを示した。対照的に、もし酸化グラフェンまたは酸化グラファイトが直接アルコールを酸化させる場合、酸素は必要ではなく、より高い  $\text{PhCHO}$  収率が期待される。

#### 【0232】

その反応を  $100^\circ\text{C}$  でさらに24時間継続させ、別のアリコートを検査すると、アルコールの  $\text{PhCHO}$  へのわずか  $23\text{ mol}\%$  の変換を示し、さらに酸化グラフェンあるいは酸化グラファイトの触媒作用を確認した。

#### 【0233】

さらに、濾過によって反応混合物から分離した時、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、その酸化特性を保持し、複数の反応サイクルのために再使用できると判明した。

#### 【0234】

また、窒素雰囲気下での低い収率は、触媒の酸化用量を縮小することが望ましい状況で、酸素または他の最終酸化剤を欠く雰囲気が使用され得ることを示唆する。

#### 【0235】

酸化プロセスにおけるラジカル種の役割を測定するために、純粋な  $\text{PhCH}_2\text{OH}$  を20重量%の酸化グラフェンまたは酸化グラファイト、および20重量%のブチルヒドロキシトルエン (butylated hydroxytoluene) (BHT) で処置した。BHTは、酸化反応を停止させる、より安定した非反応性ラジカルを形成することにより、またはラジカルの形成を阻害または妨げることにより、ラジカル種の形成に影響を及ぼす。 $100^\circ\text{C}$  での24時間の反応時間後、アルコールの  $\text{PhCHO}$  への  $5\text{ mol}\%$  未満の変換が観察された。しかしながら、1:1:1質量比の酸化グラフェンまたは酸化グラファイト:  $\text{PhCH}_2\text{OH}$ : BHTを  $100^\circ\text{C}$  で14時間加熱したとき、アルコールから  $\text{PhCHO}$  への  $26\text{ mol}\%$  の変換が観察された。これは、BHTは酸化グラフェンまたは酸化グラファイトによるアルコールを酸化させる能力を恐らく阻害しないが、むしろ減少させられた触媒の酸化を妨害することを示す。この評価は、非常に明確な方法で反応するシクロプロピルカルビノールがある状態で、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを加熱することで確認され、ラジカルのある状態でのオレフィン種の形成によって証拠づけられた。これらのオレフィン種は分光的に容易に同定され得る。これは結果的に、オレフィン種を含むが、アルデヒド種を含まない生成物形成を多数生じさせた。類似した結果が同じ基質のクロム酸媒介の酸化で得られ、この酸化はラジカル種を使用して進むことが知られている。従って、アルコール酸化のグラフェンまたはグラファイトの触媒は

、恐らくラジカル種によって進む。

【 0 2 3 6 】

酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの酸化特性を、様々な条件下で試験した。特に、純粋なベンジルアルコールのベンジルアルデヒドまたは安息香酸への酸化において、触媒充填は 5 - 200 重量%の間で変化し、温度は 25 - 150 の間で変化し、また、反応時間は 3 - 144 時間の間で変化した。

【 0 2 3 7 】

選択された反応パラメータおよび結果を表 5 に示す。表 5 中のすべての反応を 24 時間進ませた。充填（重量%）は、Hummers 法によって調製し反応混合物に加えた酸化グラフェンまたは酸化グラファイト（GO）の量を指す。酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを Staudenmaier 法によって調製した。グラファイトは天然の片状グラファイト（Bay Carbon, Inc. または Alfa Aesar）であった。PhCHO（%）は、ベンジルアルコールのベンジルアルデヒドへの変換を指す。PhCO<sub>2</sub>H（%）は、ベンジルアルコールの安息香酸への変換を指す。TON はターンオーバー数を指し、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの量に対する酸化生成物の質量比として計算した。

【 0 2 3 8 】

【表 5】

表5. 様々な条件下でのベンジルアルコールのベンズアルデヒド  
および安息香酸への酸化

触媒 <sup>b</sup>	充填 (wt%)	温度 (°C)	PhCHO <sup>c</sup> (%)	PhCO <sub>2</sub> H <sup>d</sup> (%)	TON <sup>e</sup> (× 10 <sup>-2</sup> )
GO	20	100	24	0	1.1
GO <sup>f</sup>	20	100	22	0	1.0
グラファイト <sup>g</sup>	20	100	0	0	-
GO	5	75	5	0	0.93
GO	5	100	5	0	0.93
GO	5	150	6	0	1.1
GO	20	75	12	0	0.56
GO	20	100	24	0	1.1
GO	20	150	27	0	1.3
GO	50	75	30	0	0.56
GO	50	100	61	0.1	1.1
GO	50	150	85	12	1.6
GO	200	75	73	4	0.36
GO	200	100	92	7	0.43
GO	200	150	49	51	0.46

【 0 2 3 9 】

75 °C 未満あるいはその同等の温度で、アルコール変換は 144 時間もの長い反応時間および 200 重量%もの高い重量%の触媒充填で、73 mol %でピークに達した。100 °C を超える温度で、85 mol %もの mol %の変換率が 50 重量%を超える充填と観察された。変換はこれらの条件下で 6 時間停滞したようであり、これは触媒の分解を示唆する。100 を超えるかその同等の温度で、所望されないかもしれないが、かなり

の量の  $\text{PhCO}_2\text{H}$  が観察され、この酸の用量は温度、触媒充填および反応時間につれて増加した。100 で24時間の反応時間に関する、200重量%の触媒の使用により、92:7の比率のアルデヒド:酸で、99%の高い変換率を得た。

【0240】

表5中のターンオーバー数は、反応条件にかかわらず  $10^{-2} \text{ mol/g}$  に比較的一定のままであり、触媒が一貫して最大活性に達したことを示した。

【0241】

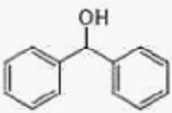
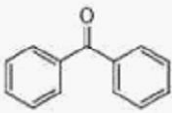
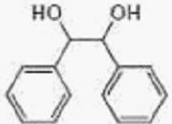
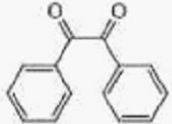
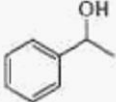
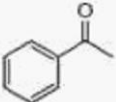
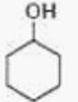
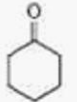
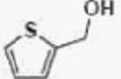
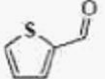
酸化グラフェン触媒の範囲および反応性を、200重量%および24時間100の反応条件を使用して確認した。様々な第一、第二ベンジルおよび脂肪族アルコールを検査した。これらの試験の結果を表6に要約する。表中のアルコール数2については、2mol %のベンズアルデヒドも発見された。アルコール数3については、生成物の混合物は、100で24時間後に、200重量%の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトとともに観察された。報告された結果は、50重量%の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトにおける75で24時間の反応についてのものである。

10

【0242】

【表6】

表6. 様々なアルコールの酸化

エントリー	アルコール	生成物	変換率
1 <sup>b</sup>			98%
2 <sup>b</sup>			96% <sup>c</sup>
3 <sup>d</sup>			26%
4			> 98%
5 <sup>d</sup>			18%

20

30

40

【0243】

全体として、ベンジルアルコール、特にベンズヒドロールのようなジベンジルアルコール (dibenzyllic alcohol) は、最高変換を示した (表6中の番号1)。シクロヘキサノール (表6中の番号4) はベンジルアルコールに類似する変換率を示した。2-チオフェンメタノール (表6中で番号5) は、硫黄酸化のない適度の変換率を示し、触媒のアルコール選択性および官能基に対する耐性を確認した。

【0244】

実施例8 - アルキンの水化

様々なアルキンを酸化グラフェンまたは酸化グラファイトと反応させ、表7に示すよう

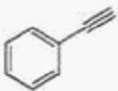
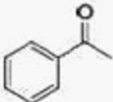
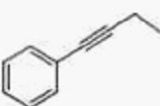
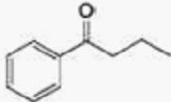
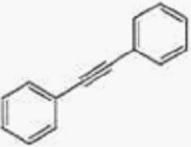
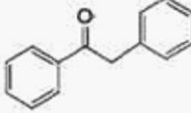
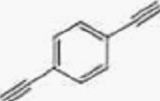

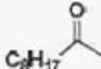
50

なケトン水化生成物を形成した。反応において、アルキンに 200 重量%の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトで 100 °C で 24 時間反応させた。例番号 4 では、24 mol % の 1 - ( 4 - エチニルフェニル ) エタノンも生成された。

【0245】

【表 7】

表7. 様々なアルキンの水化

エントリー	アルコール	生成物	変換率
1			> 98%
2			52%
3			41%
4 <sup>b</sup>			26%
5	$C_8H_{17}\equiv$		27%

10

20

【0246】

また、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトも、比較的低い 100 °C 温度でさえ使用されるこの反応において、高い変換率を触媒することができた。アルコール酸化反応のように、芳香族アルキンはそれらの脂肪族のアナログより高い変換率を示した。アルキンは 200 °C を超える温度の酸性条件下で、水化を受けると知られており、そのため、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトは、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの酸性性質によりアルキン水化反応を触媒し得る。

30

【0247】

#### 実施例 9 - カルコン合成

典型的な調製では、7.5 mL のバイアルに、50 - 200 mg の酸化グラフェンまたは酸化グラファイト、メチルケトンまたはアルキン (0.5 mmol)、アルデヒドまたはアルコール (0.5 または 1 mmol)、および磁気攪拌棒を入れた。その後、周囲雰囲気下で、バイアルをテフロン (登録商標) 加工のキャップで密閉し、80 - 150 °C で 14 - 24 時間加熱した。その後、反応混合物を、室温に冷却し、50 mL の  $CH_2Cl_2$  で洗浄した。濾液を収集し、溶媒を蒸発させ、粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによる精製の、所望生成物を真空下で乾燥させた。

40

【0248】

C - C 結合形成反応に作用する方法として、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトに固有の酸性吸湿性。表 8 に要約するように、様々なアセトフェノンおよびベンズアルデヒドを含む一連の共役反応は、等モル量の前述の基質を所定量の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトと組み合わせることにより、適切に行なわれた。80 °C で 14 時間後、GO を吸引濾過によって取り除き、また、対応するカルコン生成物を好収率 (66 - 85 %) で回収した。

50



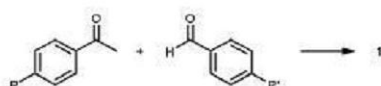
のシリカクロマトグラフィーによって分離した。電子豊富な芳香族化合物と同様、電子不足の芳香族化合物もうまく連結されたにも関わらず、様々な脂肪族種（例えばオクタナール、2-ペンタノン、およびヘキサン-2,5-ジオン）が基質として調査された際に、限定的反応性が観察された。これらの結果は、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトが外因性の酸源として単に機能していなかっただけでなく、脂肪族化合物も酸化グラフェンまたは酸化グラファイト表面への妨害されない手法（*unencumbered approach*）に必要とされる十分な硬度を所有しないか、好ましいアレーン-酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの相互作用が必要であるかのいずれかを示す。

【0249】

【表8】

10

表8. アセトフェノンのベンズアルデヒドへの共役<sup>a</sup>



エントリー	R-C(O)CH <sub>3</sub>	R'-C(O)H	1の単離収率
1	R = Ph	R' = Ph	81%
2	R = Ph	R' = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> Ph	66%
3	R = Ph	R' = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OPh	76%
4	R = Ph	R' = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> Ph	80%
6	R = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> Ph	R' = Ph	85%
7	R = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OPh	R' = Ph	68%
8	R = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> Ph	R' = Ph	74%

20

<sup>[a]</sup> すべての反応を、80°Cで14時間、50mgの酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを使用して、ケトン:アルデヒドの1:1の化学量論(各々0.5mmol)で純粋に実行した。

30

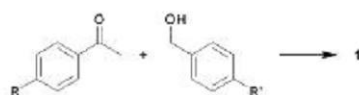
【0250】

酸化グラフェンまたは酸化グラファイトが酸化を促進する能力（例えばアルコールからアルデヒドの酸化、分子酸素において触媒であると示された反応）を、酸触媒縮合を促進するその能力と組み合わせた。表9に示すように、アセトフェノンへの結合と組み合わされた、ベンジルアルコールのそれぞれのベンズアルデヒドへのインシトゥ（*in situ*）位置酸化を調査した。上記のような類似した条件下で、等モル量の様々なアルコールおよびケトン、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトで処置し、使用された基質に依存して24時間後に単離収率最大55%で、予期されたカルコン生成物を得た。アルコールのインシトゥ酸化をカルコン合成において以前に使用されているが、金属ベースの触媒が必要とされ、生成物の混合物を得た。酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを、類似したタンデム酸化縮合反応を促進するために使用した時、単一の生成物のみが未精製のNMRスペクトルで観察された。観察された反応性が金属媒介ではなかったことを確認するために、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの水性分散液上で、誘導結合プラズマ質量分析法を行った。Mn内容物（KMnO<sub>4</sub>を使用して酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを調製した）は、Al（3ppb）、Pb（4ppb）およびBa（1ppb）など他の天然金属汚染物質に類似した、<1ppbだとわかった。

40

【0251】

【表 9】

表9. アセトフェノンのベンジルアルコールへの共役<sup>a</sup>

エントリー	R-C(O)CH <sub>3</sub>	R'-CH <sub>2</sub> OH	1の単離収率
1	R = Ph	R' = Ph	55%
2	R = Ph	R' = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> Ph	36% <sup>b</sup>
3	R = Ph	R' = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OPh	<sup>c</sup>
4	R = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> Ph	R' = Ph	55%
5	R = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OPh	R' = Ph	48%

<sup>[a]</sup> すべての反応を、80℃で14時間、200mgの酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを使用して、ケトン:アルコールの1:1の化学量論(各々0.5mmol)で純粋に実行した。

<sup>[b]</sup> 100℃で実行した反応。

<sup>[c]</sup> *p*-メトキシベンジルアルコールがこれらの条件下で重合することがわかったため、測定されず。

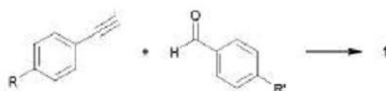
## 【0252】

## 実施例10 タンデムの酸化縮合

表10に示すように、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトがそれぞれのアセトフェノンに対する水化を促進させる能力と、アルデヒドとの酸性触媒縮合を促進する能力とを単一の反応容器中で組み合わせた。1:1モル比のフェニルアセチレンおよびベンズアルデヒドを、等モル量の酸化グラフェンまたは酸化グラファイトと、80℃で組み合わせたことにより、単離収率51%の所望カルコン生成物を得て、これは、アルデヒドの2つの等価が使用されたときに、79%(NMR分析法により>98%)に増加した。アルデヒドのうちのいくつかは、そのカルボン酸への酸化を通して失われ(NMR分析法により観察された)、過剰基質の使用は標的生成物の形成に向けて、反応を促進させるのを助ける。それとは関係なく、様々なアルキンおよびアルデヒド誘導体はこの方法を用いて、うまく連結された。

## 【0253】

## 【表 10】

表10. アリールアルキンのベンズアルデヒドへの共役<sup>a</sup>

エントリー	R-C≡CH	R'-C(O)H	1の単離収率
1	R = Ph	R' = Ph	51%
2	R = Ph	R' = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> Ph	63%
3	R = Ph	R' = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OPh	43%
4	R = <i>p</i> - <i>t</i> -BuPh <sup>b</sup>	R' = Ph	55%
5	R = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> Ph	R' = Ph	19% <sup>c</sup>
6	R = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OPh	R' = Ph	50%

<sup>[a]</sup> すべての反応を、100℃で14時間、50mgの酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを使用して、アルキン：アルデヒドの1：1の化学量論（各々0.5mmol）で純粋に実行した。

<sup>[b]</sup> この置換されたフェニルアセチレン誘導体のベンズアルデヒドとの反応を、共役機構の解明に役立てるために使用した

<sup>[c]</sup> *p*-ニトロフェニルアセチレンの高融点（150℃）<sup>16</sup> は、調査された条件下で、混和性、および最終的に反応性を限定した。

## 【0254】

単一の反応容器における前述の水化および酸化反応を触媒し、次に、インシトゥで形成されたそれぞれの生成物の酸触媒 Claisen-Schmidt type 縮合共役を促進する、酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの能力を証明する。表11に示すように、様々なフェニルアセチレンおよびベンジルアルコール（1：2モル比）を上記に類似した条件下で、酸化グラフェンあるいは酸化グラファイトと組み合わせることによって、単離収率最大61%（NMR分析法により94%の変換）の所望のカルコン生成物を得た。この方法は、メチルケトンが入手不可能、または不要な副作用（例えばケトールの不可逆形成またはマイケル付加生成物（Michael addition products））が観察される合成において役立つことを証明し得る。

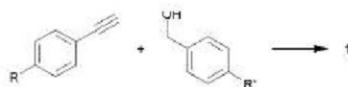
## 【0255】

10

20

30

【表 1 1】

表11. アリールアルキンのベンジルアルコールへの共役<sup>a</sup>

エントリー	R-C≡CH	R'-CH <sub>2</sub> OH	1の単離収率
1	R = Ph	R' = Ph	61% <sup>b</sup>
2	R = Ph	R' = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> Ph	34% <sup>c</sup>
3	R = Ph	R' = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OPh	<sup>b, d</sup>
4	R = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> Ph	R' = Ph	10% <sup>e</sup>
5	R = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OPh	R' = Ph	50% <sup>b</sup>

<sup>[a]</sup> すべての反応を、100℃で24時間、200mgの酸化グラフェンまたは酸化グラファイトを使用して、1:2の化学量論(0.5mmolのアルキン; 1mmolのアルコール)で純粋に実行した。

<sup>[b]</sup> 80℃で実行した。

<sup>[c]</sup> 100℃で実行した。

<sup>[d]</sup> *p*-メトキシベンジルアルコールがこれらの条件下で重合することがわかったため、測定されず。

<sup>[e]</sup> *p*-ニトロフェニルアセチレンの高融点(150℃)は、試験された条件下で、混和性、および最終的に反応性を限定した。

## 【0256】

## 実施例11 - チオフェノールの酸化

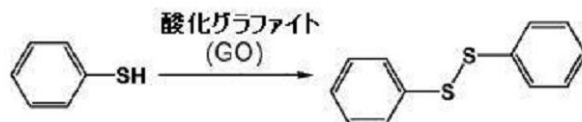
予備実験では、チオフェノール(25mg)を密封容器中でCHCl<sub>3</sub>(0.3mL)中の100のGO(75mg)で10分間処置した。CHCl<sub>3</sub>(50mL)内の粗製反応混合物の分解によるワークアップの次に、不均一の炭素を濾過し、揮発性溶媒を除去した後、<sup>1</sup>H NMR分析法(CDCl<sub>3</sub>)によって、チオールが定量的にジフェニルジスルフィドに変換されていると測定した。以前報告した、金属触媒を使用したチオールの酸化性共役と比べて、GOを使用する定量的反応を達成するために、著しく短い時間(数時間に対して10分間)しか必要としなかった

## 【0257】

下記の表12に示すように、反応時間を増加したことで、変換の最小変化が観察された(エントリー2-5)。20重量%が81%の標的生成物(エントリー6)を得た一方で、60重量%への充填の増加は、定量的変換に対する酸化反応を促進するに十分であるとわかった(エントリー7)。また、反応温度(40-100の範囲)の変動はジスルフィド生成物(エントリー7-10)の単離収率に著しい影響を与えることもわかった。低温で、生成物の最小収率を得たが、一般的に定量的変換は100でまたはそれを超える反応温度で観察された。天然の片状グラファイト、活性炭、あるいはヒドラジン還元酸化グラフェンがGO(エントリー11-13)と置換されたときに、ジスルフィド生成物の最小収率を得た。同様に、ジスルフィドの低収率(3.5%; エントリー1)のみを、その他の同一条件(100、10分間)下でGO不在の状態を得た。

## 【0258】

【表 1 2】

表12. チオフェノールのGO触媒された酸化の最適化<sup>a</sup>

エントリー	炭素 (充填)	反応温度 (°C)	反応時間	変換率 <sup>b</sup> (%)
1	—	100	10 min	3.5
2	GO (300 wt%)	100	10 min	100
3	GO (300 wt%)	100	20 min	98
4	GO (300 wt%)	100	30 min	94
5	GO (300 wt%)	100	60 min	96
6	GO (20 wt%)	100	10 min	81
7	GO (60 wt%)	100	10 min	100
8	GO (60 wt%)	40	10 min	5
9	GO (60 wt%)	60	10 min	22
10	GO (60 wt%)	80	10 min	86
11	Graphite (60 wt%)	100	10 min	7
12	活性炭素 (60 wt%)	100	10 min	10
13	ヒドラジン還元 の酸化グラフェン <sup>c</sup> (60 wt%)	100	10 min	23

<sup>a</sup> 反応条件: チオフェノール (25mg)、炭素 (示されるタイプおよび量) および  $\text{CDCl}_3$  (0.3mL) を、示される時間および温度で、密封した 7.5mL のバイアル中で組み合わせた。

<sup>b</sup> チオフェノールのジフェニルスルフィドへの変換を、内部標準として 1,4-ジニトロベンゼンを使用する  $^1\text{H}$  NMR スペクトロスコピー ( $\text{CDCl}_3$ ) によってモニタリングした。

<sup>c</sup> 以前に報告された方法に従って調製した。

## 【0259】

## 実施例 12 チオール含有化合物の酸化

上記の最適化された実験条件 (チオール 25mg、GO 15mg、 $\text{CHCl}_3$  0.3mL、100、10分間) を使用し、方法の基質範囲を調査した。表 13 に示すように、GO で処理されたとき、広範囲のチオールが優れた変換を示し、短い反応時間の後、 $\text{CHCl}_3$  (50mL) 中の粗反応生成物を分解し、残留炭素を濾過し、真空化で揮発性溶媒を除去し、そしてカラムクロマトグラフィーにより精製することで、チオールの純ジスルフィド生成物を得た。アルキルチオール (エントリー 1-3) の反応性は、アリールチオール (エントリー 4-10) の反応性よりわずかに低く見え、GO はしばしばアレール官能基をもつ基質に対して高い活性を示すという我々の以前の観察と一致する。<sup>4, 6, 7</sup>

アルキルリオールよりもアリールチオールの優先的反応性のさらなる指標として、チオフェノールと 1-ブタンチオール (総量: 25mg) が 1:1 モル比の混合物を最適化された条件 (100、10分間) 下で GO (60重量%) で処理した。 $^1\text{H}$  NMR スペクトロスコピーを使用して、粗生成物混合物 (63% 変換) が、未反応の 1-ブチルスルフィド (34%) および少量の未反応のチオフェノール (<5%) に加えて、1.0:5.0:2.9 のモル比のジブチルジスルフィド:ブチルフェニルジスルフィド:ジフェニ

ルジスルフィドを含むことがわかった。


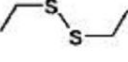

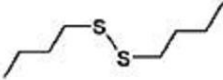

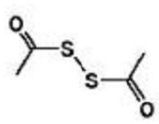
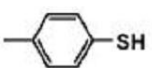
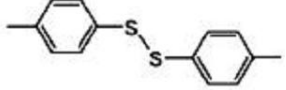
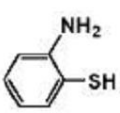
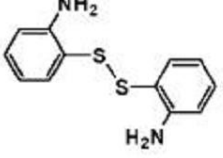
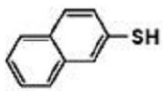
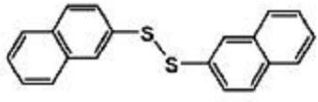
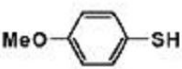
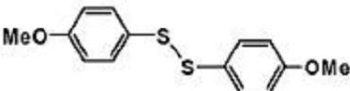
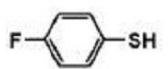
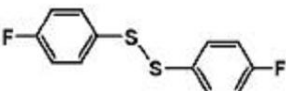
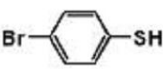
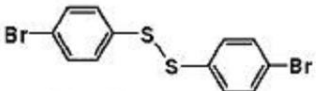
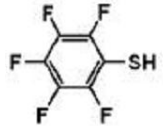
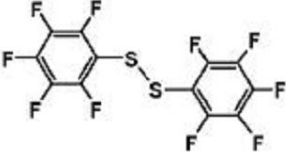

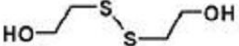
【 0 2 6 0 】

電子供与性置換基あるいは電子求引性置換基の取り込みを通した芳香族チオールの特徴の振動は、所望生成物の単離収率に著しい影響を及ぼすことはなかった。例えば、電子豊富なチオール（エントリー 4 - 7）および電子不足のチオール（エントリー 8 - 10）はどちらも、それぞれのジスルフィドの優れた単離収率を与えた（94 - 99%）。実行された反応のいずれにおいても、過剰酸化（2 - アミノチオールフェノールの場合、N - 酸化を含む）は観察されず、硫酸クロムカリウム（ $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）およびその他の遷移金属ベースの酸化触媒が観察された。

【 0 2 6 1 】

【表 13】

表13. GOを使用する様々なチオールの酸化<sup>a</sup>

エントリー	出発物質	生成物	反応時間	収率 <sup>b</sup> (%)
1			30 min <sup>c</sup>	77
2			30 min <sup>c</sup>	90
3			10 min	92
4			10 min	95
5			10 min	96
6			10 min	97
7			10 min	97
8			10 min	99
9			10 min	94
10			10 min	98
11			30 min <sup>c</sup>	75

<sup>a</sup> すべての反応を、示される反応時間の間、25mgのチオール、15mgのGO(60重量%)および0.3mLのCHCl<sub>3</sub>を使用して、密封した7.5mLのバイアル中で100℃で実行した。

<sup>b</sup> カラムクロマトグラフィーによる精製後の単離収率。

<sup>c</sup> 低い収率(40–65%)を10分後に観察し; 高い収率を30分後に得た。

## 実施例 13 スルフィドの酸化

ジフェニルスルフィドを、100 で24時間後に、単離収率86%のジフェニルスルホキシドに酸化した(300重量%のGO)(スキーム1);粗反応生成物中ではその他の酸化生成物は観察されなかった。上記に類似した手法で、GO充填、反応温度、および反応時間に関して反応を最適化した。300重量%未満のGD充填は、標的生成物を得るにはそれほど有効でないことがわかったが、より高い充填では単離収率の改善は観察されなかった。本明細書で使用された充填は金属触媒と典型的に使用される充填よりも高かったが、GOの低コストおよび不均一性がそれを現実的な選択にしている(make it a practical choice)。前述のチオール共役反応で観察されたように、GOではなく炭素が使用されたときに、最小の反応性が観察された(つまり、グラフィン、活性炭素、あるいはヒドラジン還元酸化グラフェン)。

10

## 【0263】

表14に要約するように、最適化された条件(スルフィド25mg、GO75mg、CHCl<sub>3</sub>0.3mL、100、24時間)下でGOを使用して、広範囲のスルフィドを対応するスルホキシドにうまく変換した。S-アルキル置換基を特色としたものを含む、標的生成物について優れた収率が、カラムクロマトグラフィーによる精製後、大抵の場合で得られた。アレーン置換スルフィドの電子構造の変化は、スルホキシド生成物の収率にわずかな影響を与えた。例えば、電子豊富なスルフィド(エントリー8)は単離収率96%で酸化され、一方で電子不足なアナログ(エントリー9)はその他の同一条件の下、収率81%で得られた。酸化剤としてO<sub>2</sub>あるいはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を利用する、以前報告したRuおよびFe触媒に比べて、GOはスルホンを超えてスルホキシドに対する増加した収率、および増加した選択性を提供した。



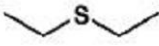
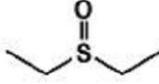
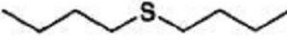
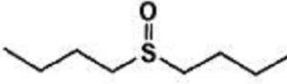
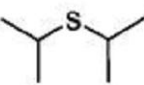
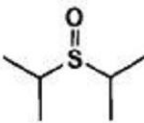
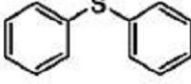
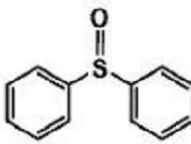
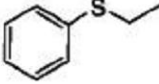
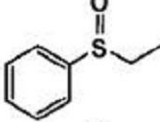
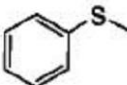
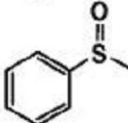
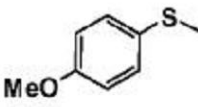
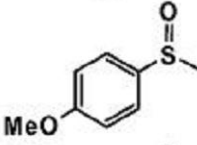
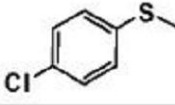
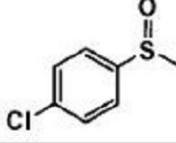
20

## 【0264】



【表 1 4】

表14. 酸化グラファイトによる様々な硫化物の酸化<sup>a</sup>

エントリー	出発物質	生成物	収率 <sup>b</sup>
1			89%
2			92%
3			90%
4			51%
5			86%
6			85%
7			75%
8			96%
9			81%

<sup>a</sup> すべての反応を、24時間、25mgの硫化物、75mgのGO(300重量%)および0.3mLのCHCl<sub>3</sub>を使用して、密封した7.5mLのバイアル中で100℃で実行した。

<sup>b</sup> カラムクロマトグラフィーによる精製後の単離収率。

## 【0265】

## 実施例14 最適化試験

GOを使用したジフェニルスルフィドの酸化を、GO充填(表15)、反応温度(表16)、および反応時間(表17)に関して最適化した。さらに、ジアリールスルフィドに比べて、ズアキルスルフィドがどのように作用したかを調査するために、ジブチルスルフィドの酸化をGD充填(表18)に関して最適化した。

## 【0266】

## 【表 1 5】

表15. 変化するGO充填下でのジフェニルスルフィドのジフェニル  
スルホンへの酸化<sup>a</sup>

エントリー	GO	変換率 (%) <sup>b</sup>
1	25mg	32
2	50mg	51
3	75mg	89
4	100mg	90

<sup>a</sup> すべての反応を、24時間、25mgのジフェニルスルフィド、示される量のGO、および0.3 mLのCHCl<sub>3</sub>によって、密封した7.5mLのバイアル中で100℃で実行した。生成物を、CDCl<sub>3</sub> (1ml) 中で抽出し、注射器濾過によって分離した(0.2 μmのPTFE)。

<sup>b</sup> 示される変換率を、内部標準として1,4-ジニトロベンゼンを使用する適切な重なりのないピークの統合を介する<sup>1</sup>H NMRスペクトロスコピーによって測定した。

10

20

## 【0 2 6 7】

## 【表 1 6】

表16. 変化する反応温度下でのジフェニルスルフィドのジフェニル  
スルホンへの酸化<sup>a</sup>

エントリー	反応温度	変換率 (%) <sup>b</sup>
1	60 °C	0
2	80 °C	6
3	100 °C	89
4	120 °C	78

<sup>a</sup> すべての反応を、24時間、25mgのジフェニルスルフィド、75mg(300重量%)のGO、および0.3mLのCHCl<sub>3</sub>によって、密封した7.5mLのバイアル中で示される温度で実行した。生成物を、CDCl<sub>3</sub> (1ml) 中で抽出し、注射器濾過によって分離した(0.2 μmのPTFE)。

<sup>b</sup> 示される変換率を、内部標準として1,4-ジニトロベンゼンを使用する適切な重なりのないピークの統合を介する<sup>1</sup>H NMRスペクトロスコピーによって測定した。

30

40

## 【0 2 6 8】

## 【表 17】

表17. 変化する反応時間の下でのジフェニルスルフィドのジフェニルスルホンへの酸化<sup>a</sup>

エントリー	反応時間	変換率 (%) <sup>b</sup>
1	13 h	24
2	24 h	89
3	37 h	87

<sup>a</sup> すべての反応を、示される時間の間、25mgのジフェニルスルフィド、75mg(300重量%)のGO、および0.3mLのCHCl<sub>3</sub>によって、密封した7.5mLのバイアル中で100℃で実行した。生成物を、CDCl<sub>3</sub>(1ml)中で抽出し、注射器濾過によって分離した(0.2μmのPTFE)。

<sup>b</sup> 示される変換率を、内部標準として1,4-ジニトロベンゼンを使用する適切な重なりのないピークの統合を介する<sup>1</sup>H NMRスペクトロスコピーによって測定した。

10

20

## 【0269】

## 【表 18】

表18. 変化するGO充填下でのジフェニルスルフィドのジフェニルスルホンへの酸化<sup>a</sup>

エントリー	GO	変換率 (%) <sup>b</sup>
1	25mg	25
2	50mg	46
3	75mg	96

<sup>a</sup> すべての反応を、24時間、25mgのジフェニルスルフィド、示される量のGO、および0.3mLのCHCl<sub>3</sub>によって、密封した7.5mLのバイアル中で100℃で実行した。生成物を、CDCl<sub>3</sub>(1ml)中で抽出し、注射器濾過によって分離した(0.2μmのPTFE)。

<sup>b</sup> 示される変換率を、内部標準として1,4-ジニトロベンゼンを使用する適切な重なりのないピークの統合を介する<sup>1</sup>H NMRスペクトロスコピーによって測定した。

30

40

## 【0270】

## 実施例 15 硫黄酸化反応からの使用済み触媒

前述の酸化反応において使用されたGOの運命(fate)を確認するために、100で10分間濾過した後に、チオフェノール25mg、GO15mg、CDCl<sub>3</sub>0.3mLを含む反応混合物から残留炭素を分離し、結果として生じた物質は濾過により回復させ、真空化で乾燥させ、特徴づけた。

## 【0271】

GO出発物質と比べて、回復された炭素のFT-IRスペクトル(KBr)はC-OH、C=O、およびC-O部分に帰する、減衰した伸縮振動数を示した。また、FT-IR

50

スペクトルは、芳香種およびオレフィン種の存在に起因する新しい信号を明らかにした。後に、X線光電子分子光(XPS)および元素の燃焼分析により、GOの脱酸素化を確認した。例えば、調整されたままのGOがXPSにより、2.6:1のC:O比を示す一方、GOをチオフェノールと反応させた後に回復された物質は、9.2:1のC:O比を示した。

【0272】

表19は、チオフェノールをGO(60重量%)と100 で10分間反応させた後に、調整されたままのGOおよび回復された炭素物質のサンプルにおいて実施された、元素の燃焼分析を示す。生成物を50mLのCHCl<sub>3</sub>に溶解させ、残留炭素物質を濾過により回復させ、真空化で乾燥させた。

10

【0273】

【表19】

表19. 燃焼分析データの要約

	出発 GO <sup>a</sup>	回復した炭素 <sup>b</sup>
炭素	53.48	66.46
水素	1.80	1.49
窒素	発見されず	発見されず
酸素	39.27	29.39
硫黄	0.76	1.09
塩素	発見されず	1.49 <sup>c</sup>
合計	95.31	99.92

20

<sup>a</sup> 上に記載される修正されたHummers方法を介して調製した。

<sup>b</sup> 物質は、100℃で10分間、0.15g(60重量%)のGOおよび0.3mLのCHCl<sub>3</sub>がある状態で、25mgのチオフェノールを加熱した後に回復し、その後、50mLのCHCl<sub>3</sub>中で粗製混合物は溶解し、濾過によって炭素生成物は分離した。

<sup>c</sup> 回復した炭素生成物中の塩素含有量を取り除くことができないのは、CHCl<sub>3</sub>が存在するためであると考えられる。

30

【0274】

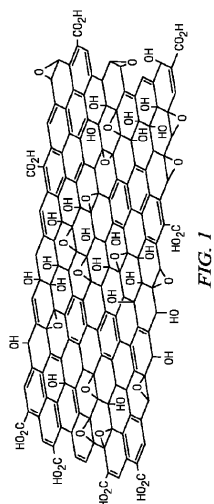
全体として、これらの結果は、酸化グラフェンあるいは酸化グラファイトが多数の関連反応を、ほとんどあるいは全く変化しない反応条件で、触媒し得ることを証明する。

【0275】

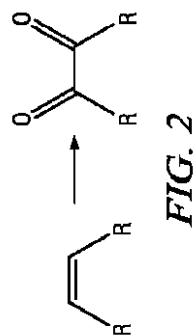
本発明の好ましい実施形態が、本明細書に示され記載されているが、このような実施形態が、ほんの一例として提供されることは当業者に明白となるであろう。ここで、本発明から逸脱することなく、多数の変更、変化、及び置換がなされることが、当業者によって理解される。本明細書に記載される本発明の実施形態の様々な代替案が、本発明を実行する際に利用されることを理解されたい。以下の特許請求の範囲が本発明の範囲を定義するものであり、これらの特許請求の範囲及びそれらの同等物の範囲内の方法及び構造が、それによって包含されることが意図される。

40

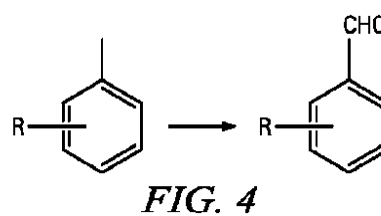
【 図 1 】



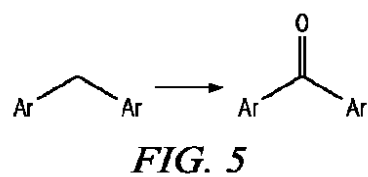
【 図 2 】



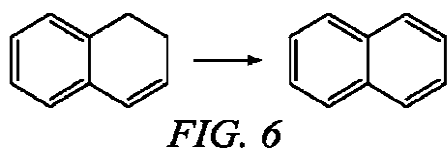
【 図 4 】



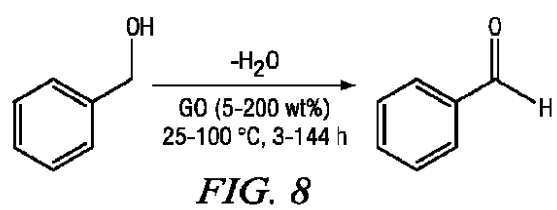
【 図 5 】



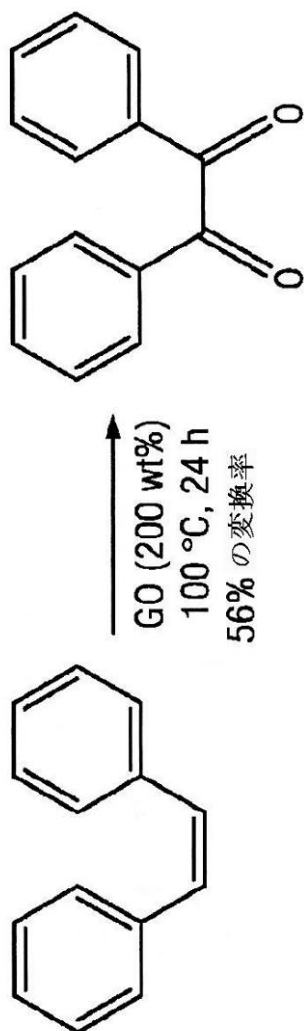
【 図 6 】



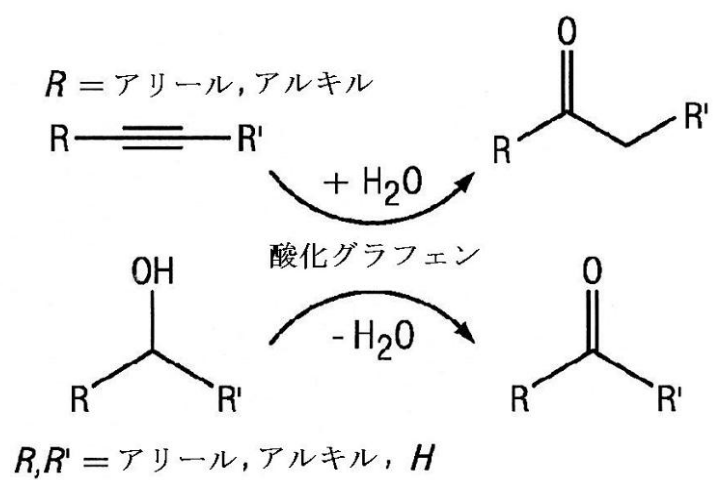
【 図 8 】



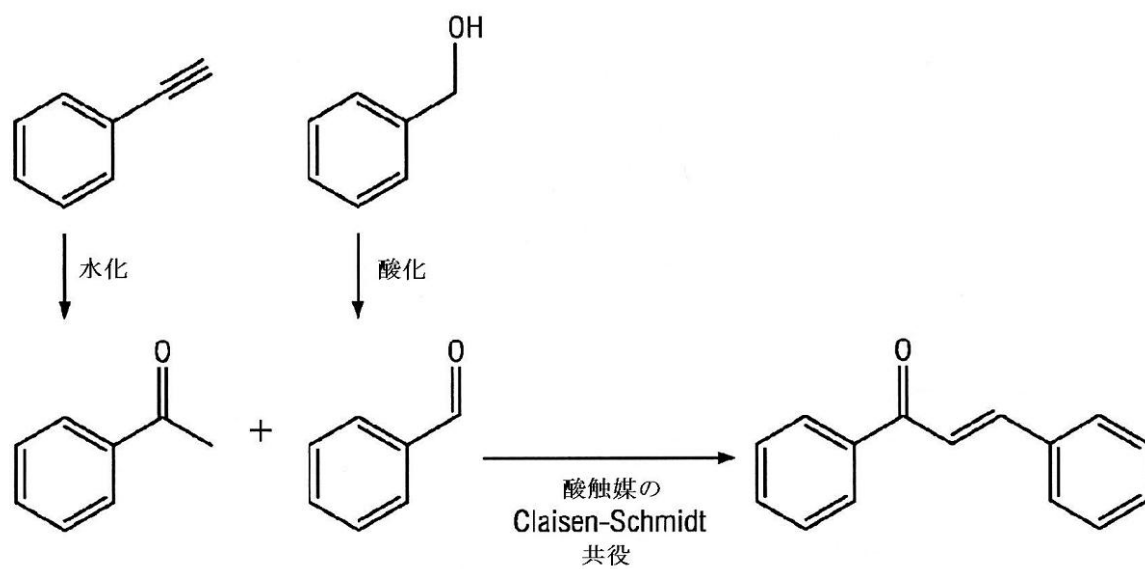
【 図 3 】



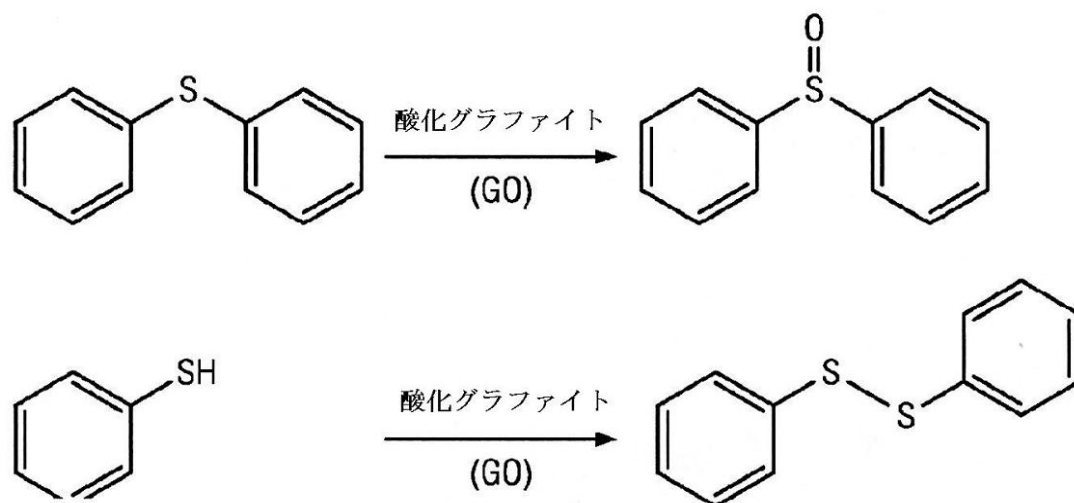
【 図 7 】



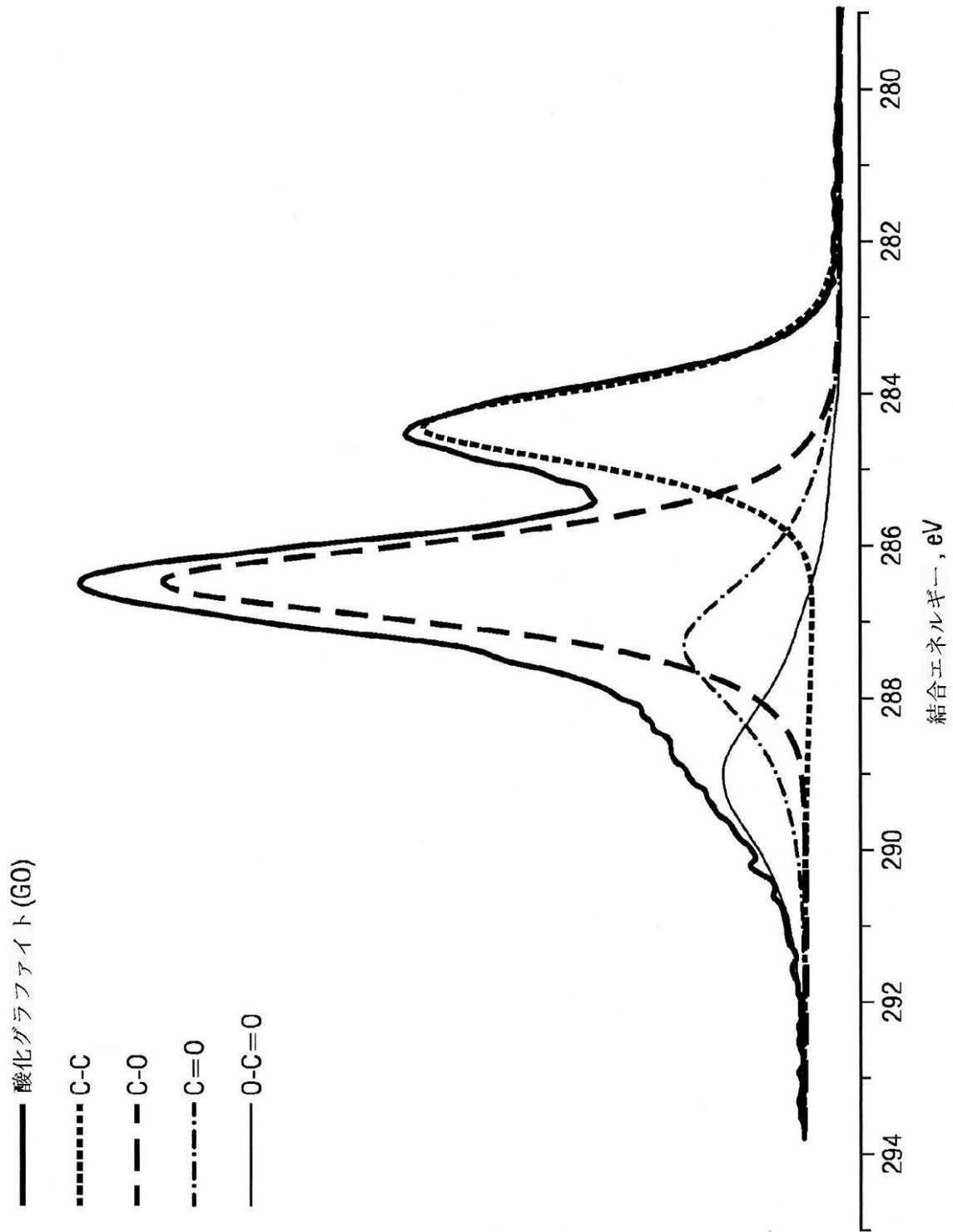
【 図 9 】



【 図 10 】

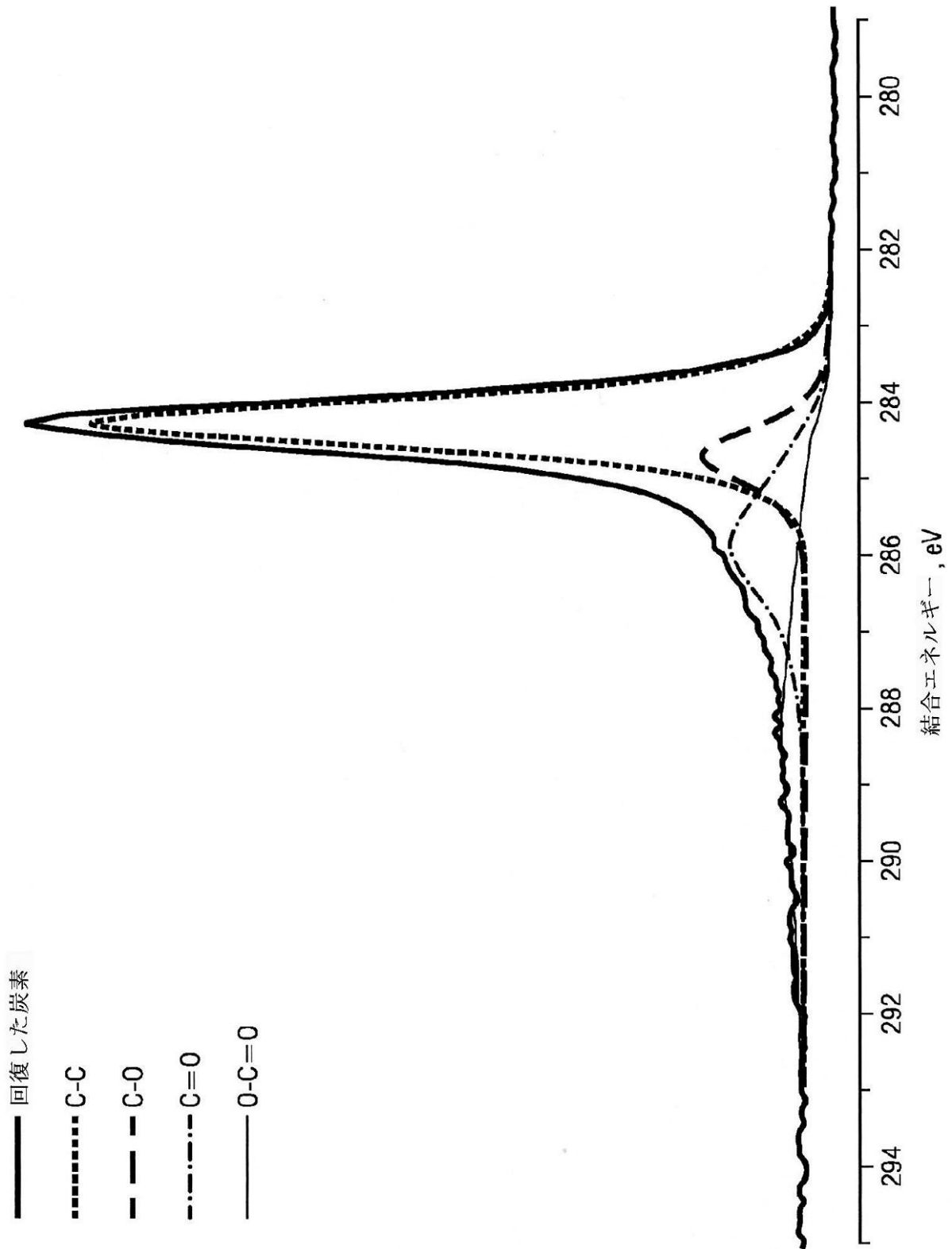


【図 1 1】

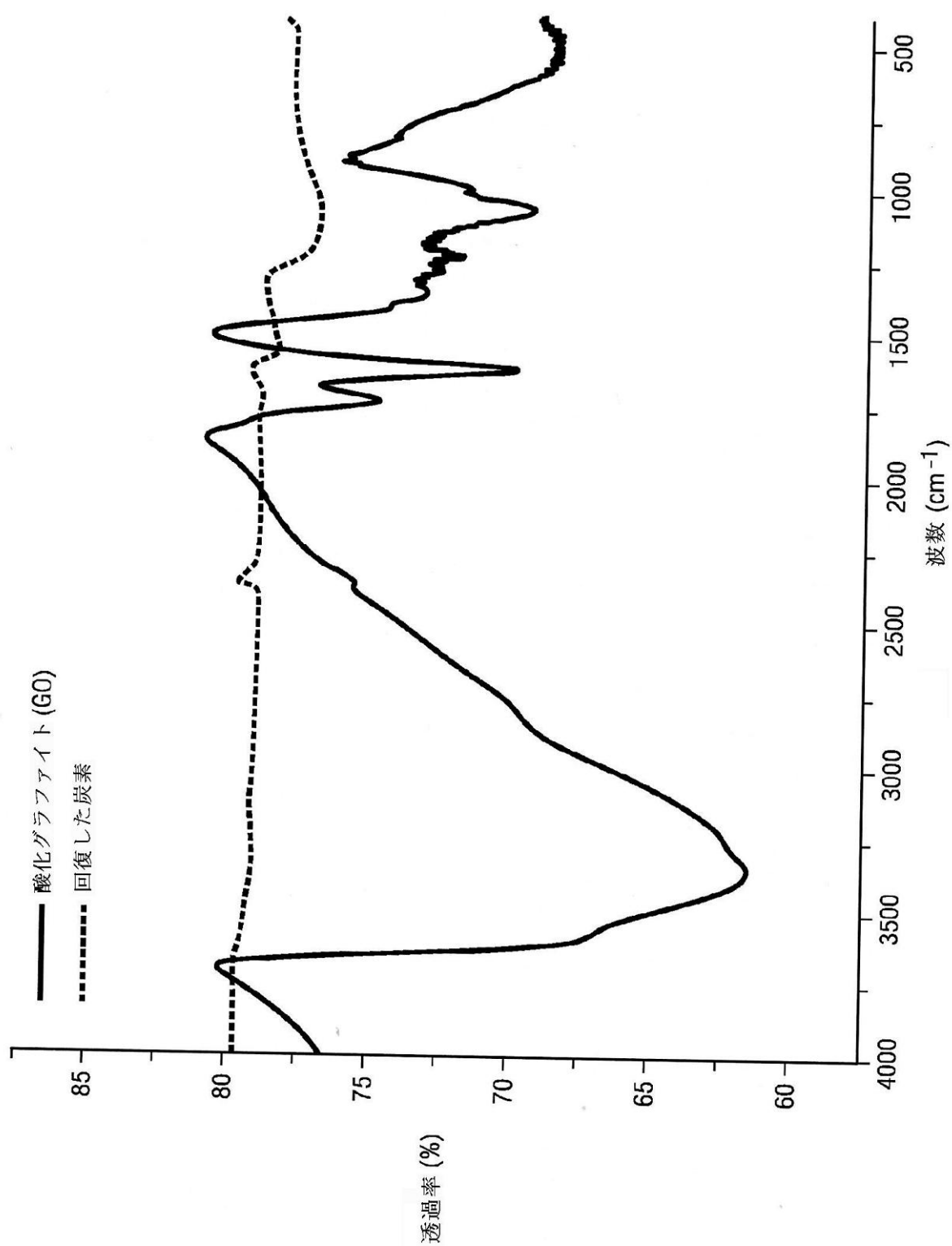




【図 12】



【図 13】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2011/038334

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☒ Claims Nos.: 45, 46  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:



1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
**PCT/US2011/038334**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C07B 41/00(2006.01)i, B01J 21/18(2006.01)i, C07C 45/42(2006.01)i, C07C 51/093(2006.01)i, C07C 29/09(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07B 41/00; C07C 45/32; B01J 21/06; B01J 21/18; B01J 23/58; C07C 53/00; C07C 29/03		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: carbocatalyst, oxidation, graphene, graphite		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 04250119 A (SCHARF, HELMUT et al.) 10 February 1981 See abstract; examples 1-7; and claims 1-13	1-44, 47-89
A	US 2009-0171117 A1 (ARNOLD, HEIKO et al.) 02 July 2009 See abstract; examples; and claims 11-14	1-44, 47-89
A	US 2010-0036176 A1 (NORONHA, JOSEPH C. et al.) 11 February 2010 See abstract and claims 1-20	1-44, 47-89
A	US 04250057 A (FOSTER, ALAN I. et al.) 10 February 1981 See abstract; examples; and claims 1-5	1-44, 47-89
PX	DREYER, D. R. et al., Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions, ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION, 2010 (Published online : July 2, 2010), 49(38), pp. 6813-6816 See the whole document	1-44, 47-89
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 FEBRUARY 2012 (27.02.2012)		Date of mailing of the international search report <b>27 FEBRUARY 2012 (27.02.2012)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KANG Young Jin Telephone No. 82-42-481-8391 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2011/038334**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 04250119 A	10.02.1981	None	
US 2009-0171117 A1	02.07.2009	CN 100551528 C	21.10.2009
		CN 1231293 C	14.12.2005
		CN 1462210 A	17.12.2003
		CN 1768933 A	10.05.2006
		DE 10046957 A1	11.04.2002
		DE 50113515 D1	06.03.2008
		EP 1322585 A2	02.07.2003
		EP 1322585 B1	16.01.2008
		EP 1889657 A2	20.02.2008
		JP 2004-508931 A	25.03.2004
		JP 2004-508931 T	25.03.2004
		US 2004-034249 A1	19.02.2004
		US 6881702 B2	19.04.2005
		WO 02-24620 A2	28.03.2002
		WO 02-24620A2	28.03.2002
		WO 02-24620A3	12.12.2002
		WO 02-24620A3	12.12.2002
US 2010-0036176 A1	11.02.2010	CA 2731412 A1	11.02.2010
		CN 102112424 A	29.06.2011
		EP 2315737 A2	04.05.2011
		TW 201012781 A	01.04.2010
		WO 2010-017052 A2	11.02.2010
		WO 2010-017052 A3	11.02.2010
		WO 2010-017052 A3	20.05.2010
US 04250057 A	10.02.1981	None	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード ( 参考 )
C 0 7 C 201/12	(2006.01)	C 0 7 C 201/12		
C 0 7 C 205/45	(2006.01)	C 0 7 C 205/45		
C 0 7 C 49/786	(2006.01)	C 0 7 C 49/786		
C 0 7 C 49/788	(2006.01)	C 0 7 C 49/788		
C 0 7 C 50/12	(2006.01)	C 0 7 C 50/12		
C 0 7 C 15/28	(2006.01)	C 0 7 C 15/28		
C 0 7 C 15/24	(2006.01)	C 0 7 C 15/24		
C 0 7 C 15/30	(2006.01)	C 0 7 C 15/30		
C 0 7 C 5/333	(2006.01)	C 0 7 C 5/333		
C 0 7 C 45/33	(2006.01)	C 0 7 C 45/33		
C 0 7 C 47/54	(2006.01)	C 0 7 C 47/54		
C 0 7 C 47/575	(2006.01)	C 0 7 C 47/575		
C 0 7 C 205/44	(2006.01)	C 0 7 C 205/44		
C 0 7 C 45/38	(2006.01)	C 0 7 C 45/38		
C 0 7 C 45/39	(2006.01)	C 0 7 C 45/39		
C 0 7 C 49/403	(2006.01)	C 0 7 C 49/403	A	
C 0 7 C 49/78	(2006.01)	C 0 7 C 49/78		
C 0 7 C 49/782	(2006.01)	C 0 7 C 49/782		
C 0 7 C 49/04	(2006.01)	C 0 7 C 49/04	A	
C 0 7 C 49/796	(2006.01)	C 0 7 C 49/796		
C 0 7 C 45/74	(2006.01)	C 0 7 C 45/74		
C 0 7 C 321/28	(2006.01)	C 0 7 C 321/28		
C 0 7 C 319/24	(2006.01)	C 0 7 C 319/24		
C 0 7 C 323/20	(2006.01)	C 0 7 C 323/20		
C 0 7 C 323/22	(2006.01)	C 0 7 C 323/22		
C 0 7 C 323/33	(2006.01)	C 0 7 C 323/33		
C 0 7 C 323/12	(2006.01)	C 0 7 C 323/12		
C 0 7 C 315/02	(2006.01)	C 0 7 C 315/02		
C 0 7 C 317/04	(2006.01)	C 0 7 C 317/04		
C 0 7 C 317/14	(2006.01)	C 0 7 C 317/14		
C 0 7 C 317/22	(2006.01)	C 0 7 C 317/22		
C 0 7 C 63/06	(2006.01)	C 0 7 C 63/06		
C 0 7 C 51/235	(2006.01)	C 0 7 C 51/235		
B 0 1 J 21/18	(2006.01)	B 0 1 J 21/18	Z	
C 0 7 D 213/50	(2006.01)	C 0 7 D 213/50		
C 0 7 D 333/22	(2006.01)	C 0 7 D 333/22		
C 0 7 B 33/00	(2006.01)	C 0 7 B 33/00		
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO , NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ドライヤー, ダニエル アール.

アメリカ合衆国 7 8 7 3 1 テキサス州 オースチン アプト. 1 0 9 7 ハート・レーン 7  
1 2 1

(72)発明者 ジア, ホン - ペン

中華人民共和国 7 2 1 0 0 4 シャンシー パオチー ジンタイ・ディストリクト アプト - 2  
1 ビルディング 4 5 ヤード 4 3 ホンウェン・ロード

F ターム(参考) 4C023 DA02

4C055 AA01 BA01 CA01 DA18 DA26 FA11 FA32 FA34 FA37

4G169 AA02 AA10 BA08A BA08B BB04A BB04B BD02A BD02B BD04A BD04B

CB07 CB46 CB66 CB70 CB72 CB74 CB79 DA08 FA01 FB06

FB27 FB29 FB37 FB39 FB41 FB57 FB58 FC08

4H006 AA01 AA02 AA03 AB84 AC12 AC21 AC25 AC44 AC45 AC46

AC62 AC63 BA60 BA81 BA85 TA01

4H039 CA41 CA62 CA65 CC10 CD10 CF10