

令和 6 年 5 月 21 日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14669

研究課題名（和文）ホウ素ドーブ湾曲ナノグラフェンの創製

研究課題名（英文）Creation of boron-doped curved nanographene

研究代表者

加藤 健太（Kato, Kenta）

早稲田大学・理工学術院総合研究所（理工学研究所）・次席研究員（研究院講師）

研究者番号：90897589

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではホウ素ドーブ湾曲グラフェン化学の開拓を目指し、ホウ素がドーブされた湾曲ナノグラフェンの合成および湾曲構造内に固定化されたホウ素の特異な物性・現象の探索と追及を目指して研究を行なった。前駆体としてマルチアリアルボレピンおよび部分縮環したボレピンを合成し、最終段階である炭素炭素結合形成を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ホウ素の平面ナノグラフェンへの固定化は、国内外で複数のグループで研究されている。これらはいずれも平面構造もしくは骨格周辺でのナノグラフェンへのホウ素の固定化である。また、ヘテロ原子の湾曲ナノグラフェンへの導入は窒素原子をはじめ報告されている。一方で、本研究のようにホウ素のみを湾曲ナノグラフェンへ固定化する研究は皆無である。以上の背景のもと、本研究で行われたホウ素が平面ナノグラフェンへ固定化された分子の合成経路の探索は、三配位ホウ素の軌道混成の制御という新たなコンセプトを実証に近づけるものである。

研究成果の概要（英文）：Explore boron-doped curved graphene chemistry by synthesizing boron-doped curved nanographene and exploring and pursuing the unique properties and phenomena of boron immobilized in the curved structure were aimed in this study. Multi-arylboropins and partially fused boropins were synthesized as precursors. Carbon-carbon bond formation in the final step was attempted.

研究分野：構造有機化学

キーワード：非平面PAH 含ホウ素PAH ナノグラフェン

1. 研究開始当初の背景

二次元に広がる π 共役系を有するグラフェンは、エレクトロニクス、センサー、触媒、エネルギー貯蔵や変換など幅広い応用範囲をもつ次世代材料として注目されている。このグラフェンにホウ素原子をドーブしたホウ素ドーブグラフェンは、カルボカチオンと等電子構造である三配位ホウ素の電子欠損性から高い電子受容性、および、空の p 軌道をもつ三配位ホウ素のルイス酸性を利用した配位数の変化を伴う化学吸着能を発現する。物理学的手法でのホウ素ドーブグラフェンの合成では、ドーブするホウ素原子の位置や数は制御が極めて難しい。そこでホウ素原子の位置と数が厳密に、原子レベルで制御されたホウ素ドーブナノグラフェンが、モデル分子として有機化学的にボトムアップ合成され、その反応性や物性が研究されている。これらのホウ素ドーブナノグラフェンにおける特異な物性の数々はグラフェンに組み込まれた三配位ホウ素が構造的に sp^2 混成ホウ素として強固に固定されていることが鍵である。したがって、ホウ素をドーブするグラフェンを非平面化し、三配位ホウ素の純粋な sp^2 混成軌道に sp^3 混成軌道としての性質を組み込むことで、新たな物性や機能の発現が期待できると考えた。

具体的には、ホウ素ドーブグラフェンの物性は、ルイス塩基の配位前後の軌道の混成度合が鍵といえる。混成度合の指標として、ホウ素周りの結合角の和を考える。結合角の和が 360° に近ければ sp^2 混成軌道の性質が強く、 328.5° に近づくほど sp^3 混成軌道としての性質が強い。平面グラフェンに埋め込まれた三配位ホウ素周りの結合角の和は約 360° であり、純粋な sp^2 混成軌道をもつ。ルイス塩基が配位すると 330° と sp^3 混成軌道が支配的になる。一方で湾曲グラフェンの結合角の和はルイス塩基の配位により、ボウル構造では 350° から 320° へ、サドル構造では 360° から 340° と変化する。従って、ボウル構造に埋め込まれたホウ素は、三配位の状態で大きく張り出した p 軌道をもち、配位により共役から大きく分離するため、高い化学吸着能と応答性の発現が期待できる。サドル構造においてはルイス塩基の配位前後での変化が少なく、配位環境に π 共役骨格が張り出しているため、広い応答範囲と高い化学選択性をもつ化学吸着能の発現が期待できる。このように、湾曲グラフェンに固定されたホウ素は新たな物性・機能を発現すると考えられる。

2. 研究の目的

本研究ではホウ素ドーブ湾曲グラフェン化学の開拓を目指し、ホウ素がドーブされた湾曲ナノグラフェンの合成および物性解明により、湾曲構造内に固定化されたホウ素の特異な物性・現象の探索と追及を行う。さらに、特異な酸化還元特性をもつ湾曲ナノグラフェンは、ホウ素ドーブにより酸化還元特性を向上させることで、リチウムイオン電池の電極へと応用できる。また、湾曲平面は裏と表で異なる環境が提供でき、高い選択性、不斉構造に基づく不斉触媒への応用などが期待できる。このように幅広い応用展開を目指す。

また、本質的に不安定な sp^2 混成ホウ素を安定化するために、剛直な平面内に固定する研究が精力的に展開されている。一方で、本研究のようにホウ素原子を湾曲面内に固定する研究は皆無であり、極めて独自性の高い研究である。また、特異な酸化還元特性をもつ湾曲ナノグラフェンを、ホウ素ドーブにより、さらに酸化還元特性を向上させ、

リチウムイオン電池の電極へと応用できる。湾曲平面は裏と表で異なる環境が提供でき、高い選択性、不斉構造に基づく不斉触媒への応用などが期待できる。このように幅広い応用展開が見込めることから創造性は高い。

3. 研究の方法

本研究では、ホウ素ドーピング湾曲グラフェンのモデル分子として、原子レベルで構造の規定されたホウ素ドーピング湾曲ナノグラフェンの合成を試みる。分子設計としては以下の通りである。ポウル構造やサドル構造をとる[5]/[7]サーキュレンの一つの炭素原子を一つのホウ素原子と入れ替えると、原子価の差から中性のラジカル種となる。この開殻共役系は不安定であることが予想されるため、分子周辺を5つもしくは7つのベンゼン環構造で縮環し、安定な閉殻共役系をもつ拡張ポラサーキュレンとする。それぞれが湾曲した構造であることは理論計算により確かめられた。拡張ポラサーキュレンは、前駆体であるマルチアリアルポロールまたはボレピンから Scholl 反応により合成する。

ホウ素ドーピング湾曲ナノグラフェンの合成には、酸化剤を用いた脱水素をともなう炭素炭素結合形成反応 (Scholl 反応) を想定している。しかし、Scholl 反応は一般的に厳しい反応条件を必要とするため、ホウ素を起点とする分解経路の抑制が課題となる。この課題の解決策として、設計した前駆体からの有機電解合成を提案した。電解合成では、試薬として酸化剤が不必要であり、さらに電位を厳密に制御することで、不安定な中間体の分解抑制が可能である。従って、電極および溶媒・電解質を検討しつつ、電位を緻密に制御することで、ホウ素ドーピング湾曲ナノグラフェン合成の最適反応条件を見出す。

4. 研究成果

まず、合成の容易なマルチアリアルポロールまたはボレピンを前駆体として研究を行った。しかし、マルチアリアルボレピンは、生成した後に異なる環様式の化合物に容易に異性化してしまうことが明らかとなった。そのため、別の合成経路として設計していた部分縮環したボレピンを前駆体とする研究に移行した。部分縮環させことで、マルチアリアルボレピンにおいて問題となった異性化経路は熱力学的に強く抑制できることを予備的な量子化学計算により明らかにした。本研究で設計した部分縮環ボレピンは、未だ合成例がなかった。そこで、フェナントレン3枚とフェニルホウ素を組み合わせる複数の合成経路での合成に加えて、ホウ素/ケイ素交換およびホウ素/スズ交換反応を起点とする部分縮環ボレピンを試みた。しかしいずれの合成経路も期間内には望みの分子変換を進行させることができなかった。

今後はさらに新たな逆合成解析に基づく合成経路にて、新しい鍵前駆体の合成に取り組んでいる。新たな合成経路は、不安定な中間体を経由しないため、目的化合物の安定した量的供給が可能になることが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------