

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23633

研究課題名（和文）ホウ素多価イオンを基盤としたホウ素カチオン材料の創出

研究課題名（英文）Development of cationic boron materials with multivalent ions

研究代表者

田中 直樹（Tanaka, Naoki）

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：00844672

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、中性ホウ素ラジカルの電子移動に基づいたホウ素カチオンの発生という観点から、ホウ素ラジカルによる単層カーボンナノチューブ（SWNT）のn型化に成功した。またドーピング後のSWNTの表面構造解析から、SWNTの対カチオンとして、三配位ホウ素カチオンの存在が明らかになった。さらにホウ素中性子捕捉療法（BNCT）の観点から、高い親水性を有するホウ素カチオンの合成に成功した。本成果は、ホウ素カチオンを基盤として、半導体工学分野や医薬分野における新しい技術としての利用が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年ホウ素化学は、構造化学や反応化学の視点から、高い電子欠損性を有するホウ素カチオンや電子供与性を有するホウ素アニオンなど、興味深い性質や反応性を示すホウ素化学種が開発されてきた。一方で、これらを利用した材料開発や医薬開発は極めて少ない。このような観点から本研究成果は、ホウ素カチオンを基盤とした研究展開であり、ホウ素化学の枠を超えて材料化学や医薬分野において高い学術的意義がある。また本研究を推し進めた先には、半導体分野におけるトランジスタやセンサ、メモリへの展開、またホウ素中性子捕捉療法におけるがん治療薬の開発など、高い社会的意義も兼ね備えている。

研究成果の概要（英文）：In this study, we succeeded in electron doping of single-walled carbon nanotube (SWNT) using boryl radical compounds based on electron transfer from boryl radical to SWNT. From the analysis of the surface of the doped SWNT, we showed the formation of three-coordinated cationic boron compounds as the counter cation of SWNT. Furthermore, we succeeded in synthesis of new cationic boron compound with high hydrophilicity toward the development of boron agents for Boron Neutron Capture Therapy (BNCT). These finding will provide a foundation for materials and pharmaceutical development using cationic boron compounds.

研究分野：有機化学、ナノ構造化学

キーワード：ホウ素 反応 電子移動
ホウ素ラジカル 電子移動
ホウ素カチオン 電子移動
単層カーボンナノチューブ 電子移動
キャリアドーピング 電子移動
ホウ素中性子捕捉療法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

中性ホウ素化合物は、三配位状態では平面構造をとり、ホウ素上の空の 2p 軌道に由来するルイス酸性を有していることから、高い反応性を示す。同様に、ホウ素カチオン化合物 (図 1a) もまた高い反応性を示すが、その配位数が、二配位、三配位、四配位と増加するにつれて、化学的安定性は増加する。例えば、四配位ホウ素カチオン (ボロニウムイオン) は、ホウ素上に 3 つの共有結合と 1 つの配位結合の形成により、ホウ素の 2p 軌道が満たされているため高い化学的安定性を有している (図 1a)。またボロニウムイオンは、合成条件により、ホウ素の価数を 1 価、2 価、3 価までチューニングが可能である。例えば、トリハロボランに対して、ルイス塩基であるピリジンと混合すると、S_N2 反応に伴うハロゲン脱離の進行と脱離したハロゲンが対アニオンとして存在することにより、ホウ素は形式的に 3 価のカチオンを形成する (図 1b)[1]。このような「多価イオン形成能と熱的・化学的安定性」の両立は、ホウ素ならではの特徴であり、ホウ素カチオンを基盤とした材料設計、材料開発において有益な役割を果たすと期待できる。

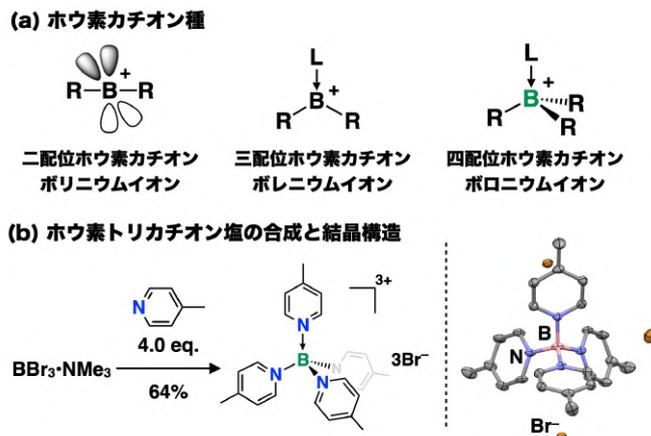


図 1. (a) ホウ素カチオン種. (b) ホウ素トリカチオン塩の合成と結晶構造.

2. 研究の目的

熱的・化学的安定性の高いホウ素カチオン種と π 電子系を統合的に活用することで、ホウ素カチオンを基盤とした材料開発に期待できる。このような観点から、本研究では、①中性ホウ素ラジカルの電子移動に基づく三配位ホウ素カチオン (ボレニウムイオン) の発生とキャリアドープメントとしての利用を目指した。また、②ボロニウムイオンの多価イオン形成能と熱的・化学的安定性を活かした高い水溶性を有するボロニウムイオンの合成を目指した。

3. 研究の方法

①ボレニウムイオンは、中性三配位ホウ素ラジカルの一電子移動により生成することができる。そこでボレニウムイオンの安定性を活かして、有機半導体の電子ドープングを検討した。有機半導体として、次世代材料として期待されている単層カーボンナノチューブ (SWNT) を選択し、大気安定な n 型 SWNT の開発に取り組んだ (図 2a)。

②ボロニウムイオンは、価数の増加により、高い水溶性を獲得することができる。この性質を利用して、水溶性の高いボロニウムイオンを合成し、ホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) を志向したホウ素薬剤の開発に取り組んだ (図 2b)。

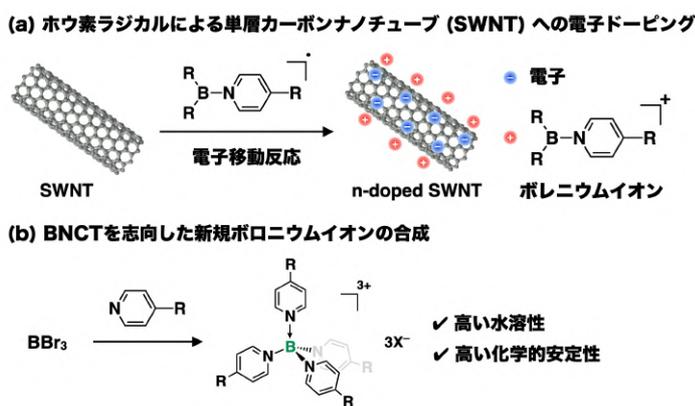


図 2. (a) ホウ素ラジカルによる SWNT の n 型化. (b) 新規ボロニウムイオンの合成.

4. 研究成果

(1) ホウ素ラジカルによる SWNT の電子ドープング

ホウ素ラジカルは、Wang らが報告したビスピナコラートジボラン (B₂pin₂) と 4-シアノピリジン (4-CNpy) の混合により生成する、ピリジン配位型ホウ素ラジカル (4-CNpy-Bpin[•]) [2]を用いて、SWNT の電子ドープングを検討した (図 3a,b)。B₂pin₂ のペンタン溶液中に浸漬させた SWNT 膜 (15±5 μ m) に対して 4-CNpy を加え、3 時間振盪させた後、SWNT 膜を取り出した。得られた SWNT 膜の Seebeck 係数を測定したところ、n 型特性を示す負の値が観測されたことから、4-

CNpy-Bpin⁺ が SWNT の電子ドーパントとして作用することが明らかになった。またドーピング前後で SWNT の電気伝導度が上昇したことから、キャリア (電子) の注入が明らかになった (図 3c,d)。さらに紫外可視近赤外 (UV-vis-NIR) 分光測定から、電子ドーピングに基づく半導体型 SWNT の吸収に由来する S₁₁ と S₂₂ ピークの減少が観測された。加えて原料のジボランおよびピリジンのみでは電子ドーピングが進行しなかったことから、本反応は、4-CNpy-Bpin⁺ による SWNT の n 型化であることを決定づけた。

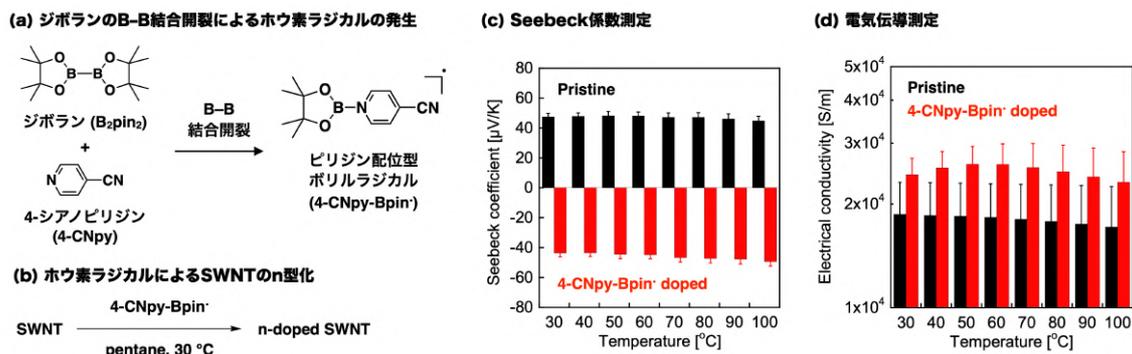


図 3. (a) ピリジンによるジボランのホウ素-ホウ素結合開裂反応. (b) 4-CNpy-Bpin⁺ による SWNT の n 型化と得られた SWNT 膜の (c) Seebeck 係数測定と (d) 電気伝導度測定.

(2) SWNT 表面のドーパント構造の評価

4-CNpy-Bpin⁺ から SWNT への電子移動が進行すると SWNT 表面には、ボレニウムイオンが対カチオンとして吸着していると考えられる。そこで光電子分光法 (XPS) により、SWNT 表面に存在するドーパントカチオンの構造解析を行なった (図 4)。

n 型ドーピング後の SWNT 膜のナロースキャン分析から、B1s 領域で 193 eV にピーク、N1s 領域では、400 eV と 402 eV に 2 つのピークが観測された (図 b, c)。4-CNpy の XPS 測定との比較から、400 eV のピークは、それぞれピリジン環とシアノ基 (-CN) の窒素原子に由来するピークであることが明らかになった。一方で、402 eV のピークは、過去の XPS データから第四級ピリジンに由来するピークであることが予想された。また C1s 領域では、ドーピング前後で 0.2 eV の高結合エネルギー側にピークシフトが観測されたことから、4-CNpy-Bpin⁺ による SWNT の n 型化の進行が明らかになった。これらの結果から、SWNT 表面に吸着しているドーパントカチオンは、ピリジンがホウ素に配位した化学種であることが考えられる。したがって本反応は、4-CNpy-Bpin⁺ から SWNT への一電子移動によりボレニウムイオン (4-CNpy-Bpin⁺) が生成し、SWNT の対カチオンとして吸着していると考えた (図 4a)。

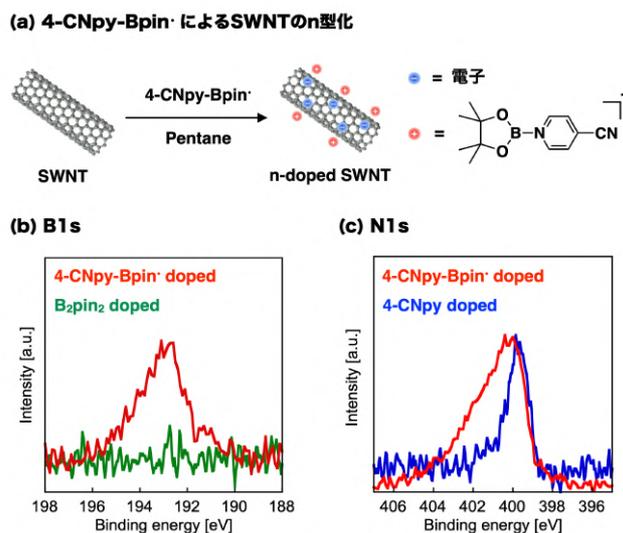


図 4. (a) 4-CNpy-Bpin⁺ による SWNT の n 型化とその対カチオン構造. n 型 SWNT 膜の XPS 測定 (b) B1s (c) N1s.

(3) 種々のピリジンを用いた SWNT の n 型ドーピング

ホウ素ラジカルによる SWNT の n 型化において、ピリジンの置換基効果を調査するため、ジボランを B₂pin₂ に固定し、ピリジンのパラ位にフェニル基 (4-Phpy)、メトキシ基 (4-OMepy) が置換したピリジン誘導体を用いて SWNT の n 型ドーピングを検証した。

B₂pin₂/4-Phpy と B₂pin₂/4-OMepy は、B₂pin₂/4-CNpy と異なり、溶液中でラジカル種が観測されなかったにも関わらず、SWNT の n 型化が進行した (図 5a)。中でも B₂pin₂/4-Phpy によりドーピングされた n 型 SWNT は、4-CNpy および 4-OMepy に比べて高い電気伝導度が観測された (図 5b)。Zhang らの報告によれば、B₂pin₂ は 4-Phpy のみでは、ホウ素-ホウ素結合開裂が進行しないことが明らかになっている [3]。また反応系中において生成が予想される 4-Phpy が B₂pin₂ の 2 つのホウ素に配位したジボラン **1** の最高被占有軌道 (HOMO) は、-4.32 eV であり、これは SWNT の伝導帯の -4.20 eV に比べて低い (図 5c)。同様に 4-OMepy においても、生成が予想されるジボラン **1'** の HOMO は、-4.27 eV であり、SWNT の伝導帯に比べて低い。従って本反応は、SWNT

表面にて形成した **1** や **1'** に対して、金属性 SWNT からの電子供与によりホウ素-ホウ素結合開裂が進行した後、それぞれ対応するホウ素ラジカルから SWNT への電子移動により電子ドープが進行したと考察した。

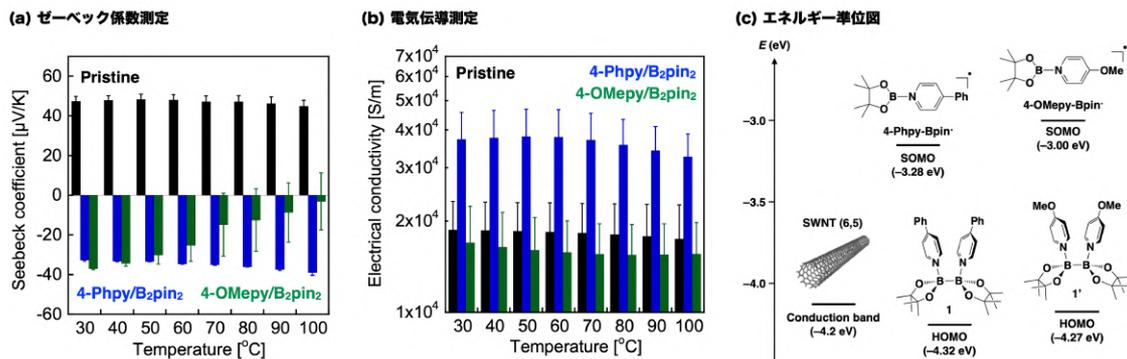


図 5. (a) B₂pin₂/4-Phpy と B₂pin₂/4-OMepy により得られた n 型 SWNT 膜の (a) Seebeck 係数測定と (b) 電気伝導度測定. (c) 反応系中にて生成される各分子のエネルギー準位図.

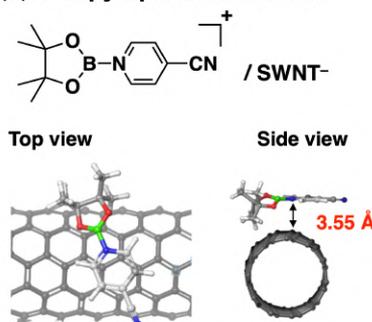
(4) n 型 SWNT 膜の大気安定性の獲得

n 型 SWNT 膜は、大気酸化の影響により p 型化が進行することから、その大気安定性の獲得は重要な研究課題である。ジボランとして B₂pin₂ を用いた場合、ピナコール部位が立体障害となり、SWNT に対するボレニウムイオンの吸着力が低下すると考えた。そこで、ジボランをテトラヒドロキシジボラン (B₂(OH)₄) に変更し、種々のピリジンを用いて SWNT の n 型化とその大気安定性の評価を行なった。

初めに、ボレニウムイオンの嵩高さが SWNT の吸着にどのように影響するのか、分子力学計算により評価した。モデルのドーパントカチオンとして、4-CNpy-Bpin⁺ と 4-CNpy-BOH⁺ を選択し、それぞれ SWNT の複合体の最適化構造を算出したところ、ドーパントカチオンと SWNT の最短距離は、それぞれ 3.55 Å と 3.49 Å であった (図 6)。また 4-CNpy-BOH⁺ は SWNT 軸に沿って吸着するのに対して、4-CNpy-Bpin⁺ は SWNT に対して直交して吸着することが明らかになった。以上のことから、4-CNpy-BOH⁺ は 4-CNpy-Bpin⁺ に比べ SWNT に対して高い吸着力を有すると予想され、ジボラン部位の置換基サイズがドーパントカチオンの吸着に大きく影響することが明らかになった。

実際に、B₂(OH)₄ と種々のピリジンを用いて SWNT の n 型化を検討したところ、B₂(OH)₄ と 4-Phpy の組み合わせにおいて、SWNT の n 型化が進行し、50 日以上以上の n 型特性を示した。この結果はジボラン部位の置換基のサイズに加えて、フェニル基と SWNT 間で π-π 相互作用が効果的に働き、安定性の向上に繋がったと考えられる。

(a) 4-CNpy-Bpin と SWNT の複合体



(b) 4-CNpy-BOH と SWNT の複合体

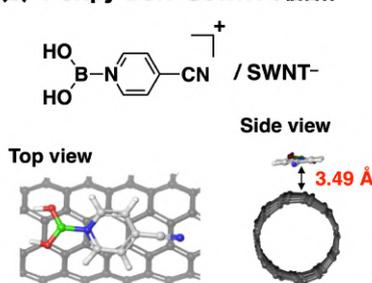


図 6. 分子力学計算により算出された、(a) 4-CNpy-Bpin/SWNT 複合体と (b) 4-CNpy-BOH/SWNT 複合体の最適化構造.

(5) 高親水性を有するボロニウムイオンの合成

高い水溶性と化学的安定性の獲得が期待できるボロニウムイオンは、BNCT を志向したホウ素薬剤としての利用が考えられる。そこで複数のホウ素原子を有するボロニウムイオンの合成を目指した。

窒素雰囲気下、ピリジン-4-ボロン酸に対して三臭化ホウ素を 4 : 1 で加え、90 °C、24 時間で攪拌した。ヘキサンで洗浄後、白色粉末を収率 97% で回収した。重水中での ¹¹B NMR 測定から、中心のホウ素カチオンが、17.7 ppm、ボロン酸部位のホウ素が、19.5 ppm に観測されたことから、新規ボロニウムイオンの合成に成功した。本ボロニウムイオンは、高い水溶性および化学的安定性を有していることが明らかとなり、ホウ素薬剤としての利用が期待できる。

以上、本研究はホウ素カチオンを基盤として、ホウ素化学の枠を超えて材料開発や医薬開発へと研究展開した。本研究成果は、半導体工学分野や医薬分野における新しい技術として有用な役割を果たすと期待できる。

〈引用文献〉

- [1] G. E. Ryschkewitsch, G. E. Galloway. *Inorg. Synth.*, **1970**, *12*, 141.
- [2] G. Wang, H. Zhang, J. Zhao, W. Li, J. Cao, C. Zhu, S. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5985.
- [3] L. Zhang, L. Jiao, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2711.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tanaka Naoki, Hamasuna Aoi, Uchida Takuto, Yamaguchi Ryohei, Ishii Taiki, Staykov Aleksandar, Fujigaya Tsuyohiko	4. 巻 -
2. 論文標題 Electron doping of single-walled carbon nanotubes using pyridine-boryl radicals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CC01354H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浜砂 碧、田中 直樹、藤ヶ谷 剛彦
2. 発表標題 ピリジン-ホウ素ラジカルによる単層カーボンナノチューブのn型化
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

〔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
研究協力者	藤ヶ谷 剛彦 (Fujigaya Tsuyohiko)		
研究協力者	ステイコフ アレキサンダー (Staykov Aleksandar)		
研究協力者	浜砂 碧 (Hamasuna Aoi)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	石井 大貴 (Ishii Taiki)		
研究協力者	打田 琢人 (Uchida Takuto)		

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