

氏名	たなか すすむ <b>田中 進</b>
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第945号
学位授与の日付	令和2年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学位論文題目	<b>Practical Synthetic Methodologies and the Application on Organoarsenic Chemistry</b> (ヒ素化学における実践的合成手法およびその応用)
審査委員	(主査)教授 中 建介 教授 清水正毅 教授 今野 勉

## 論文内容の要旨

無機元素が固有する電子物性および構造特性を有機分子に付与し、これまでにない機能を有した有機-無機ハイブリッド材料を創出するという研究が、近年活発に行われている。その中で有機ヒ素化合物は、電子的・構造的にユニークな性質を有することが古くから理論研究より示唆されていた。しかし、有機ヒ素化合物に関する合成例は少なく、電子的・構造的な特性を実験的に明らかにしようという報告例はほとんど知られていなかった。これは安全に炭素-ヒ素結合を構築する合成手法の制限が実験研究の推進を阻む大きな障壁となっていたためである。

本論文では、上記の背景を踏まえ、不揮発性ヒ素化合物を出発物質とし、安全かつ簡便に多種多様な有機ヒ素化合物を合成するための様々なタイプの有機ヒ素中間体を調製する手法の開拓とそれらを用いてヒ素元素の特徴を最大限に活用した機能性有機ヒ素化合物の創出について述べたものである。本論文は序論および次の6章から構成されており、序論では有機ヒ素の特徴および実験研究を進めるにあたり障壁となっていた事柄など、有機ヒ素化学の背景と本論文の研究を推進するに至った経緯について説明されているとともに、本論文の概要を述べている。本論文は実践的な有機ヒ素化合物の合成手法の開発について述べた第1章から3章と実用的な合成手法およびヒ素元素のユニークな特徴を活かすことで創出される機能性有機ヒ素化合物に関する研究について述べた第4章から6章に大別される。

第1章では、ホモ環状ヒ素化合物と有機金属試薬との反応により、炭素-ヒ素結合形成反応の前駆体となる“求核ヒ素試薬”を系中で発生させる手法を開発した。この手法によって添加する環状オリゴアルシンおよび求電子試薬の種類を選択することで、様々な置換基をヒ素元素上に導入可能であることが示された。例えば、ヒ素原子上に3つの異なった置換基を有する非対称ヒ素配位子や同一分子内に複数のヒ素原子を有する多座ヒ素配位子の合成が可能であることを明らかにした。

第2章では、3価の有機ヒ素化合物とヨウ素および塩化ヨウ素との反応によるヒ素-炭素結合の開裂を伴ったヒ素-ハロゲン結合形成反応の開発に成功した。さらに密度汎関数計算を用いて、この反応機構についても明らかにした。得られたヒ素-ハロゲン結合に対する求核試薬との反応

により、ヒ素原子上の置換基を容易に変換することが可能であることを見出した。

第3章では、不揮発性の無機ヒ素化合物である三酸化二ヒ素を出発物質とし、トリブロモアルシンおよびトリヨードアルシンを安全に合成する手法を開発し、これらを求核試薬と反応させることで、ヒ素原子上に3種類同一の置換基が導入された単座配位子を容易に安全に合成できることを明らかにした。さらに、得られた単座配位子が銅フリー菌頭クロスカップリング反応の触媒として機能することを明らかにした。

第4章では、平面性が高く、剛直で嵩高い構造を有するアルサフルオレンを配位子とした白金(II)錯体が、固体状態で高効率な燐光発光を示すことを見出した。この挙動がヒ素上の孤立電子対の弱い $\sigma$ ドナー性に起因する白金原子に対する *trans* 配位挙動、およびアルサフルオレンの剛直で嵩高さによる分子運動抑制に起因することを明らかにした。

第5章では、アルサフルオレン白金(II)ジプロモ錯体からなる無孔性結晶による溶媒分子の特異な分子形状認識特性を発現することを見出した。この分子形状認識は溶媒分子の極性に依存せず、溶媒分子の短径にのみ応答し、錯体の高効率な燐光発光特性を分子認識の出力として、さらにヒ素配位子のピラミッド構造を消光剤の取り込み部位として利用するという従来になかった機構の無孔性結晶を用いた分子形状認識であることを明らかにした。

第6章では、ジチエノアルソールフルオレン共重合体がヒ素元素の重原子効果、高い酸化耐性および共役ポリマー化による広い波長領域に広がる吸収を活用することで、非常に高効率な一重項酸素発生能および高い酸化耐性を有する色素増感剤として機能することを明らかにした。さらに、一般的低分子の色素増感剤では困難なリサイクル可能な光酸化触媒としての応用可能であることを見出した。

## 論文審査の結果の要旨

有機ヒ素は理論研究から電子的および構造的にユニークな性質を有することが、古くから明らかになっていた。しかしながら、実用的な炭素-ヒ素結合形成手法が不足していることが基礎および応用研究を推進する上での障壁となっていた。本論文ではこの課題を解決すべく、まず安全に多彩な有機ヒ素化合物を合成する手法の開発に取り組んだ。本学位論文では、不揮発性ヒ素化合物を出発物質とし、安全かつ簡便に多彩な有機ヒ素に誘導する様々なタイプの手法の開発と、開発した手法を用いることでヒ素元素の特性に由来する構造および電子的にユニークな特徴を示す機能性有機ヒ素材料の創出について検討している。

有機ヒ素化学における従来の合成ルートでは、反応中間体として揮発性および毒性を兼ね備えたヒ素化合物を用いる必要があり、合成に危険が伴うという問題点があった。それに対して、本論文で開発した合成手法は、不揮発性で安全に取り扱うことのできるヒ素化合物を出発物質とし、有機ヒ素中間体を調製することが可能である。具体的には、ホモ環状ヒ素化合物を出発物質とし、求核ヒ素試薬を調製する手法を開発した。さらに、不揮発性の無機ヒ素である三酸化二ヒ素を出発物質とハロゲン化水素酸の平衡反応を巧みに利用することで、固体として安全に取り扱えるトリブロモアルシンおよびトリヨードアルシンの合成に成功している。求核ヒ素試薬やトリハロゲンアルシンは続く反応により、多様な骨格にヒ素化合物に誘導可能である。この合成法に加え、炭素-ヒ素結合の開裂を伴う、炭素-ハロゲン結合形成反応も開発している。これらすべての反

応を利用すれば、市販されているリン配位子のヒ素類縁体の大半が合成可能であることを明らかにした。

上記の開発した合成手法を用いることで、様々な機能性有機ヒ素材料の合成を行なった。具体的には、平面性が高く、剛直で嵩高い構造を有するアルサフルオレンを配位子とした白金(II)錯体が、固体状態で高効率な燐光発光を示すことを明らかにした。さらにその発光性白金錯体のヒ素配位子のピラミッド構造を消光剤の取り込み部位として、発光特性を分子認識の出力とする特異な分子形状認識特性も明らかにした。これらの研究に加え、ジチエノアルソールフルオレンコポリマーの高性能な色素増感能を有することを見出し、ヒ素元素と共役ポリマーの特性を活用することで、非常に高効率な一重項酸素発生能および高い酸化耐性を有する色素増感剤の開発に成功した。さらに、リサイクル可能な光酸化触媒としての応用も見出した。

以上のように、本論文で確立した様々なタイプの実用的な有機ヒ素合成法は、これまで実験的研究例の少ない有機ヒ素化学にブレイクスルーをもたらした点において学術的意義を有しているのみならず、これら合成手法を用いて様々な機能性有機ヒ素材料への可能性を示しており、高く評価できる。なお、本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌 4 編に掲載され、うち 2 編は申請者が筆頭筆者である。

#### 【公表論文】

- 1) Imoto, H.; Tanaka, S.; Kato, T.; Watase, S.; Matsukawa, K.; Yumura, T.; Naka, K. “Highly Efficient Solid-State Phosphorescence of Platinum Dihalide Complexes with 9-Phenyl-9-arsafluorene Ligands”, *Organometallics* **2016**, *35*, 364-369.
- 2) Imoto, H.; Tanaka, S.; Kato, T.; Watase, S.; Matsukawa, K.; Yumura, T.; Naka, K. “Molecular Shape Recognition by Using a Switchable Luminescent Nonporous Molecular Crystal”, *Organometallics* **2016**, *35*, 3647-3650.
- 3) Tanaka, S.; Imoto, H.; Kato, T.; Naka, K. “A Practical Method for the Generation of Organoarsenic Nucleophiles Towards the Construction of a Versatile Arsenic Library”, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 7937-7940.
- 4) Tanaka, S.; Imoto, H.; Yumura, T.; Naka, K. “Arsenic Halogenation of 9-Arsafluorene and Utilization for As-C Bond Formation Reaction”, *Organometallics* **2017**, *36*, 1684-1687.