

氏名	かとう たくじ 加藤 拓路
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第777号
学位授与の日付	平成28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 生命物質科学専攻
学位論文題目	Development of Functional Materials Derived from Organoarsenic Homocycles (有機ヒ素ホモ環状化合物から誘導される機能性材料の開拓)
審査委員	(主査)教授 中 建介 教授 池田憲昭 教授 清水正毅

論文内容の要旨

リン配位子と比較してヒ素配位子ではそのアクセプター性が高くなるため、その金属錯体はバンドギャップが狭くなるとともに、重元素効果によるリン光が期待できる。しかし、有機ヒ素配位子を用いた金属錯体に関する研究例は少なく、室温で発光する報告例はほとんど知られていなかった。これは通常の有機ヒ素配位子の合成には毒性の極めて高い揮発性の有機ヒ素中間体を用いるために特殊な実験設備が必須であることによる合成手段の制限によるためである。

本論文では、上記のような背景を踏まえ、原子効率に優れた実践的ヒ素-炭素結合生成法として不揮発性のアルソン酸を還元するだけで合成できるヒ素ホモ環状化合物に着目し、これを用いて合成された1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニン(DHDA)を用いた金属錯体結晶の発光特性について、および有機ヒ素ホモ環状化合物を用いた新しいヒ素-炭素結合生成法の開拓とそれを用いて得られる有機ヒ素化合物合成の特性について述べたものである。本論文は序論および次の5章から構成されており、序論では有機ヒ素化学、ヒ素-炭素結合生成法、および発光材料について紹介し、DHDAを中心とした有機ヒ素化合物の特徴と意義について考察するとともに、本論文の概要を述べている。

第1章では、*tert*-ブトキシカルボニル基を有するDHDAを配位子に用いて得られるジヨード白金(II)単核錯体が発光のペイポクロミズムを示すことを見出した。固体状態で溶媒分子の有無で結晶構造が異なり、溶媒を取り込んだ結晶構造では発光がみられる。固体状態で蒸気の出し入れに結晶構造が変化することで発光のスイッチングが可能であることを明らかにした。取り込み可能な溶媒に選択性があり、溶媒分子の錯体との親和性及び溶媒の分子構造に由来することを明らかにした。

第2章では、メトキシカルボニル基を有するDHDAを配位子に用いて得られるジヨード白金(II)単核錯体が3種類の異なる結晶構造をとることを単結晶X線構造解析から明らかにした。結晶構造の違いにより発光の量子収率が制御できることを見出した。

第3章では、DHDA酸無水物と過剰量の第一級アミンからアミノマレイミドが得られ、これが凝集誘起発光(AIE)を示すことを見出した。これまでアミノマレイミドに関する合成報告例は知られていたが、AIE特性についての記載はなかった。本研究でアミノマレイミドはアミノ基の回転に

より溶液中では励起エネルギーが熱失活するが固体状態では運動が抑制されるため、固体状態でのみ発光することを明らかにした。

第4章では、ヒ素ホモ環状化合物を用いた新たな実践的炭素-ヒ素結合形成手法を開発し、この手法を用いてアルサフルオレンを合成した。ハロゲン化ヒ素は炭素-ヒ素結合形成に有用であるが、毒性、揮発性の問題で取り扱いが困難であった。ハロゲン化ヒ素であるジヨードアルシン誘導体を、有機ヒ素ホモ環状化合物とヨウ素から in-situ で生成でき、安全かつ簡便に炭素-ヒ素結合を形成できることを見出した。この手法を用いて合成したアルサフルオレンは固体状態、低温で燐光発光を示すことを見出した。

第5章では、ジヨードアルシンの生成を用いた新たな炭素-ヒ素結合の形成手法を用いて、ジチエノアルソールを合成した。またジチエノアルソールのクロスカップリングによる誘導体の合成及びコポリマー化を行った。得られたジチエノアルソール誘導体は溶液状態でも固体状態でも発光を示した。クロスカップリングにより機能化されたジチエノアルソールはポリマーバインダー中で均一に分散され、発光性の膜が得られた。またコポリマー化することで発光性の塗膜が得られることを見出した。

論文審査の結果の要旨

有機ヒ素配位子は同族の有機リン配位子と比較して研究例は少なく、その金属錯体に関しては室温で発光する報告例はほとんど知られていなかった。本論文では、上記のような背景を踏まえ、原子効率に優れた実践的ヒ素-炭素結合生成法として不揮発性のアルソン酸を還元するだけで合成できるヒ素ホモ環状化合物に着目し、これを用いて合成された 1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニン (DHDA) を用いた金属錯体結晶の発光特性について及び有機ヒ素ホモ環状化合物を用いた新しいヒ素-炭素結合生成法の開拓とこれを用いて得られる有機ヒ素化合物合成の特性について検討している。

従来の有機ヒ素化合物の合成法は揮発性及び毒性を有するヒ素化合物を用いる必要があったのに対し、DHDA の合成は不揮発性のアルソン酸またはそれらの塩からジ亜リン酸で還元することで得られるヒ素ホモ環状化合物を用いるため安全かつ簡便に合成が可能である。DHDA を用いた白金(II)錯体の合成を行ったところ、結晶化条件により多彩な多形を生じ、多形制御によって室温で量子収率50%とこれまで報告されている白金(II)錯体を超える強くかつ長波長領域で固体発光する結晶が得られ、固体状態で溶媒蒸気の出し入れに結晶構造が変化することで発光のスイッチングが可能であることを明らかにした。また、DHDA の特異な反応性により、アミノマレイミドが得られることを見出し、得られたアミノマレイミドが凝集有機発光性を有する分子であることを始めて見出した。次に、ヒ素ホモ環状化合物を用いた新たな炭素-ヒ素結合の形成手法として、ヒ素ホモ環状化合物とヨウ素との反応で定量的にジヨードアルシンが生成する手法を開発した。本手法を用いて、 π 共役系分子であるアルサフルオレンを合成し、得られたアルサフルオレンが固体状態で燐光発光を示すことを見出した。さらにジチエノアルソールを合成し、ビチオフェン骨格の反応性を利用したクロスカップリング反応によりジチエノアルソール誘導体及び共重合体を合成した。得られたジチエノアルソール誘導体及び共重合体は溶液状態でも固体状態でも発光を示し、フィルム形成による発光性塗膜を得ている。

以上のように、ヒ素ホモ環状化合物を用いた有機ヒ素材料の合成により、これまで研究例の少

ない有機ヒ素化学を詳細に検討した学術的意義のみならず、発光機能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) Naka, K.; Kato, T.; Watase, S.; Matsukawa, K. “Organic Vapor Triggered Repeatable On-Off Crystalline-State Luminescence Switching”, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 4420-4422.
- 2) Unesaki, H.; Kato, T.; Watase, S.; Matsukawa, K.; Naka, K. “Polymorph Control of Luminescence Properties in Molecular Crystals of a Platinum and Organoarsenic Complex and formation of stable One-Dimensional Nanochannel”, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 8270-8277.
- 3) Kato, T.; Naka, K. “Arylaminoimides as a New Class of Aggregation-induced Emission-active Molecules Obtained from Organoarsenic Compounds”, *Chem. Lett.* **2012**, 41, 1445-1447.
- 4) Kato, T.; Tanaka, S.; Naka, K. “In-situ Iodination of Organoarsenic Homocycles: Facile Synthesis of 9-Arsafluorene”, *Chem. Lett.* **2015**, 44, 1476-1478.