京都工芸繊維大学

氏　　名	いなば　りょうと 稲葉　凌斗
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博　1 1 5 9　号
学位授与の日付	令和 7 年 3 月 21 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	Comprehensive Study on Hybrid Materials Using Group 15 Elements; Structure, Reactivity, Functionality （15 族元素を取り入れたハイブリッド材料の包括的研究：構造、反応性、機能性）
審査委員	(主査)教授　中　建介 教授　大村　智通 准教授　山田　重之

論文内容の要旨

本学位論文は、15 族元素を含有したハイブリッドマテリアルについて系統的な調査を行った。

第一章では、15 族元素(窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス)をそれぞれ含むヘテロフルオレンを合成し、化合物の安定性、金属との錯形成能、酸化剤との反応性、光学的性質について系統的な調査を行い、元素の特徴について系統的にまとめた。そこから更に、研究分野を有機反応、構造有機化学、液体材料分野へと展開した。

第二章では、合成化学分野で重宝されているリンが酸化されることを駆動力とする Wittig 反応に着目した。触媒的 Wittig 反応はカルボニル化合物と有機ハロゲン化物からアルケンを合成する非常に有用な反応として知られている。この反応は副生するホスフィンオキシドを効率的に還元することで触媒的に進行させることに成功している。しかし、そのためにはリン触媒を環骨格にする必要があるという骨格上の制限がある。それに加えこの反応は *E/Z* 選択性が温度に強く依存し制御が困難である。本研究では、ヒ素はリンよりも酸素との親和性が弱いことを利用することで、優れた *E* 体選択性を示す触媒的 arsa-Wittig 反応の開発を行った。また、リン触媒にならって環骨格を有するヒ素触媒を合成し、リンとヒ素での選択性の違いを計算により明らかにした。更には、環状に縛られないヒ素触媒ならではの設計によって室温で高効率・高 *E* 体選択的に反応を進行させることを達成した。

第三章では、トリプチセンに注目した。トリプチセンとは高い対称性と剛直性を有するプロペラ型分子である。そのトリプチセンの羽に相当する特徴的な骨格を活かすことで分子ギアや二次元に配列させた有機薄膜の作製など興味深い構造体の応用例が多数報告されている。一方で、トリプチセンの 2 つの橋頭位炭素をヘテロ元素に置き換えたジヘテラトリプチセンの合成法はこれまで限定的であり、更に合成された化合物を応用した報告例も数少ない。そこで本研究では、ヘテロ元素として 15 族元素に着目し橋頭位炭素 2 つをヒ素に置き換えたジアルサトリプチセンの新規合成法の開発を行った。また、同様の合成手法によりアンチモン、ビスマスにも適用可能であることも明らかにした。そして、理論計算により各元素の違いに

よるジヘテラトリプチセンの孤立電子対の特徴の違いについても考察を行った。更に、2 つの橋頭位に 15 族元素を導入することで 2 つの孤立電子対が 180 度反対に位置するといった構造的特徴を活かし、トリプチセン骨格では珍しいジアルサトリプチセン金錯体による一次元配列を行った。

第四章では、イオン液体に注目した。イオン液体とは室温で液体の塩であり、有機溶媒、水とも異なる第三の液体と称される。イオン液体の特徴として難揮発性を有し、電荷を持つイオンがある程度自由に動ける状態に維持されていることが挙げられる。それ故に電気化学的な応用が盛んに行われてきた。これまでに様々なカチオン、アニオンを組み合わせることで多彩な物性を示すイオン液体の開発が行われてきた。一方で、イオン液体のカチオンを構成する「元素」に注目するとこれまでに合成されてきたものは窒素やリンが一般的であり、より高周期の元素を用いた例はほとんどない。そこで本研究では、元素をより高周期のヒ素、アンチモン、ビスマスに置き換えることで生じるカチオンのサイズの変化などにより液体状態での相互作用が変化すると考え物性にどのような影響を与えるかを調査した。アンチモン、ビスマス含有イオン液体の合成を試みたが大気中では不安定であることを明らかにした。次に、安定に単離できたヒ素含有イオン液体を用いて、粘度測定、熱分析、イオン伝導度、各イオンの自己拡散係数をリン類縁体と比較調査を行った。 結果としてリン類縁体に比べヒ素含有イオン液体は粘性が低くなり、イオン伝導度など各物性値が上回る結果が得られた。

論文審査の結果の要旨

有機ヘテロ原子化学では、炭化水素からなる骨格の一部をヘテロ元素で置換することで、導入する元素に応じて多彩な機能発現をこれまで達成されてきた。一方で、元素の種類と骨格で無数の組み合わせが考えられ、それらの機能発現を予測することは非常に困難となっている。それを解消するためには元素間での系統的な調査が必要不可欠であると考えられる。典型元素の中でちょうど中間の族である 15 族元素は他の族に比べてより多彩な酸化状態をとる。そのことから 15 族元素化学での系統的調査はより一層重要であると言える。しかし、これまで 15 族元素の中でも有機ヒ素化学は従来の合成法では毒性と揮発性を併せ持つ中間体を経由することから実験的研究は長年避けられてきたという背景がある。そのためヒ素を含む 15 族元素化学の実験的な系統的調査はこれまでに行われてこなかった。しかし、近年不揮発性前駆体を用いて安全に有機ヒ素化合物が合成できるようになり、有機ヒ素化合物のライブラリ構築が行われてきた。そこで本学位論文では、15 族元素の実験による系統的調査を行い 15 族元素の特徴を系統的に捉え、他の分野にも元素化学からの観点を導入することを試みた。検討内容について以下に示す。

初めに、リンの酸素親和性を利用した有名反応の一つである触媒的 Wittig 反応においてリンをヒ素に置き換えた触媒的 arsa-Wittig 反応の開発を行なった。ここでは、リンとヒ素の違いによる *E* 体選択性の違いについて理論計算により考察した。また、元素の特徴に応じた触媒設計指針を確立することで Wittig 反応に適するヒ素ならではの骨格を提案し、実際に室温下で高活性、高 *E* 体選択的で目的物が得られた。

次に、プロペラ型分子でありその特徴的な骨格を活かすことで分子ギアや二次元に配列させた

有機薄膜の作製など興味深い応用例が多数報告されているトリプチセン骨格への 15 族元素を導入したジヘテロトリプチセンを合成し、180°反対に孤立電子対が並ぶ骨格の一次元配列を初めて成功した。

最後に、これまでイオン液体の物性を制御する手法としてはイオンの組み合わせと置換基の変更に限られていたことに対して、よく使用されるリンからヒ素に変えることで粘度が大きく低下することを明らかにした。この結果は、これまでに検討されてこなかった元素を変えるという選択肢を提供するとともに、更なる物性向上を切り拓く一手となることが期待される。

以上のように本論文は、15 族元素化学の系統的調査を行い得た知見(元素化学的考え方)を他分野へとうまく展開し新たな分野開拓につながる研究を行なっており、学術的意義を有し高く評価できる。

本学位論文は、レフェリー制度が確立されている下記の原著論文 5 編を基礎としており、うち 4 編は申請者が筆頭筆者である。

1) “Systematic Study of Pnictogen-Fused Heterofluorenes”

R. Inaba, K. Oka, T. Iwami, Y. Miyake, K. Tajima, H. Imoto, K. Naka *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 7318–7326.

2) “Systematic Study on the Catalytic Arsa-Wittig Reaction”

R. Inaba, I. Kawashima, T. Fujii, T. Yumura, H. Imoto, K. Naka, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 13400–13407.

3) “Rational design of arsine catalysts for arsa-Wittig reaction”

J. Yukiyasu, R. Inaba, T. Yumura, H. Imoto, K. Naka, *Org. Chem. Front*. **2022**, 9, 6786–6794.

4) “Synthesis and coordination behavior of 9,10-diarsatriptycene”

R. Inaba, T. Kikuchi, H. Imoto, K. Naka, *Synlett* **2023**, 35, 437–440.

5) “An ionic liquid containing arsonium cation”

R. Inaba, T. Imai, S. Kitajima, H. Kasai, K. Oka, R. Hifumi, I. Tomita, M. Yoshizawa-Fujita, K. Naka, H. Imoto, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 14022–14025.