京都工芸繊維大学

氏　　名	すみだ　あきふみ 隅田　滉史
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博　１１６４　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	Development of Novel Synthetic Methodology for Functional Organoarsenics and Researches on their Properties and Applications （新規機能性有機ヒ素化合物の合成法の開発と物性及び応用研究）
審査委員	(主査)教授　中　建介 教授　清水　正毅 教授　湯村　尚史

論文内容の要旨

有機分子へのヘテロ元素の導入はその元素に応じたユニークな物性の発現が可能であり、新たな材料を設計するうえでこの戦略は重要である。これまで様々なヘテロ元素が研究されているが、15 族 4 周期のヒ素はあまり注目されてこなかった。これはその前駆体の毒性に加えて合成前駆体の揮発性等の理由により合成研究が忌避されてきたからである。そのような状況下で中らの研究グループは環状オリゴアルシンを用いる合成法の開発により安全に実験研究が可能になったため、これまで理論予測しかされてこなかった機能性有機ヒ素材料の評価が行われてきた。一方でこの合成法では置換基が限定されているために、ヒ素のもつポテンシャルを最大限に発揮した分子設計は困難だった。

本論文は、置換基の制限のない高効率な有機ヒ素合成法の開発および、機能性有機ヒ素材料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 8 章から構成される。

序論ではヒ素化合物の特徴および従来の合成手法の課題など、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するとともに、本論文の概要を述べる。本論文は置換基の制限のない有機ヒ素の合成法開発について述べた第 1 章と、機能性錯体に関する研究である 2－3 章、有機ヒ素配位子を用いたパラジウム触媒反応におけるヒ素の効果に関する研究である 4－5 章、π共役系化合物にヒ素を導入した際の効果に関する研究である 6－8 章に大別される。

第 1 章では、1,2-benzenedithiol を弱い脱離基として用いることでヒ素上の脱離能にコントラストを付けることに成功し、これを用いた簡便かつ高効率な AB_2 型ヒ素化合物の合成法の開発に成功した。この合成法により従来法よりも 16 倍もの高収率で種々のヒ素配位子の合成も可能であるうえ、リン配位子の合成にも適用可能であることもわかった。

第 2 章では、クラウンエーテルとフェニルアルシンを融合させた新規ホスト分子アルサクラウンの合成を行い、その錯形成挙動について調査した。酸素とヒ素の全く異なる配位挙動をもつユニットを共存させることで金属に対する選択的な配位が可能になっただけでなく、異種金属の協同効果によって会合挙動を変化させることに成功した。

第 3 章では、第 2 章で合成したアルサクラウンの白金錯体によるメタノールセンサーの開発を行った。ヒ素を発光中心として、クラウンを分子認識部位として異なる役割を担わせることで、メタノール選択的に発光が ON になる Turn-On 型のセンシングが可能になった。メタノール分子との会合により分子運動が制御された結果、発光することがわかり、これを用いることで On/OFF 速度が高いリアルタイムセンシングへの応用も可能である。

第 4 章では、種々の arsa-Buchwald 配位子の合成を行い、これらを用いた鈴木宮浦カップリングにおけるヒ素配位子の効果を解明した。この配位子は主に立体障害の大きい基質において優れた活性を示すことが分かり、ヒ素配位子のもつ金属中心の立体障害に緩和により反応速度の向上することを初めて明らかにした。

第 5 章では、様々なヒ素配位子をチオフェンの 2 官能基化反応へ適用することで、この反応におけるヒ素の影響について明らかにした。この反応においてヒ素のもつ高い酸化耐性と金属中心の立体障害の緩和により、触媒の高い耐久性と反応速度の向上が可能であることが分かった。

第 6 章では、ヒ素とホウ素を組み込んだ共役系分子の発光挙動について調査を行った。6 員環骨格に組み込むことで大きな構造緩和による大きなストークスシフトを伴う発光に加えて、重原子効果などによる燐光特性を有することが明らかになった。

第 7 章では、ヘテロアリールを縮環したベンゾアルソールを合成し、その発光挙動を実験・計算の両面から考察を行った。アルソールは低温において顕著な燐光特性を有する一方で酸化による化学修飾により蛍光のみを示すことが分かった。この理由を他元素との比較により明らかにし、重原子効果に加えてヒ素のもつ n-π*遷移の寄与も大きいことを明らかにした。

第 8 章では、ヒ素の軌道が直接π軌道に組み込まれているアルサベンゼンの合成を行った。本研究の分子は立体保護を必要としない安定かつ平面性のアルサベンゼンの初の例となり、その電子物性や芳香族性を評価した。さらにヒ素の大きな軌道に由来した多彩な相互作用の発現を達成し、それに由来した固体状態でのレッドシフトを伴う凝集誘起発光増強を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

近年、安全な合成法が開発されたことにより、有機ヒ素化合物の実験的な物性の開拓が進められてきた。一方で、その合成法は置換基の種類に制限があり、更なる高機能化の障壁となっていた。また、ヒ素の配位子としての機能や共役系に組み込んだ際の詳細な効果についての研究は未発展であった。そこで本論文では、置換基の制限がない高効率なヒ素化合物の合成法の開発を基盤に、金属錯体、触媒反応、さらにはπ共役系への導入を検討し、ヒ素元素に由来するユニークな構造や物性を示す機能性有機ヒ素材料の創出を行った。

従来の合成法では、ヒ素上の置換基のうち 1 つはフェニル基に限定されていたが、ヒ素上の脱離基の反応性に大きなコントラストをつけることにより、置換基の制限のない合成手法の開発に成功した。

ヒ素をクラウンエーテルに導入した新規ホスト分子であるアルサクラウンを開発し、柔らかい酸と硬い酸との選択的な相互作用に加え、協同的な相互作用による大きなコンフォメーション変化やアロステリック効果を示すことを明らかにした。

ヒ素配位子を用いた有機金属触媒反応では、リンとは異なり、金属との結合長が長いため、嵩高い基質同士のカップリング反応において顕著な活性を示すことを明らかにした。また、酸化的なカップリングでは、高い酸化耐性による高い触媒安定性によって、リンでは達成し得ないカップリングにおけるヒ素の役割を明らかにした。

柔軟な 6 員環骨格にヒ素とホウ素を導入することで、室温では柔軟な骨格に由来した大きな構造緩和した蛍光を示す一方で、低温では構造緩和が抑制され、さらにヒ素の重原子効果による室温よりも短波長の燐光を示すことを明らかにした。さらに、ヒ素化合物の多くが燐光を示す理由を、他元素との比較および理論計算により調査した。

また、アルサベンゼンにチオフェンを縮環させることによって、一般的に不安定なπ拡張アルサベンゼンを溶液および固体状態で単量体を単離することに成功した。ヒ素の大きな軌道に由来した固体状態でのヒ素原子同士の相互作用を発現させ、その相互作用に起因する大きなレッドシフトを伴う発光増強を発見した。

以上のように本論文では、確立した合成手法や各分野における有機ヒ素化学を基盤とした機能物性に成功し、機能性有機ヒ素材料のさらなる開拓につながる研究であることから、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、全て申請者が筆頭筆者である。

[1] A. Sumida, H. Imoto, K. Naka, “Synthetic Strategy for AB_2-Type Arsines via Bidentate Dithiolate Leaving Groups”, *Inorg. Chem*. **2022**, *61*, 17419.

[2] A. Sumida, R. Kobayashi, T. Yumura, H. Imoto, K. Naka, “Dibenzoarsacrowns: an experimental and computational study on the coordination behaviors”, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 2013.

[3] A. Sumida, H. Imoto, K. Naka, “Turn-on type sensing of methanol vapor by a luminescent platinum(II) dichloride complex with 21-dibenzoarsacrown-7”, *Dalton Trans*. **2021**, *50*, 6682.

[4] A. Sumida, T. Onishi, H. Imoto, K. Naka, “Synthesis, structures, and photophysical properties of π-extended arsaborins”, *Dalton Trans*. **2024**, *53*, 1706.

[5] A. Sumida, A. Saeki, K. Naka, H. Imoto, “Dithienoarsinines: Stable and Planer π-Extended Arsabenzenes”, *Chem. Sci.* **2024**, *in press*.