

氏名	やまざわ ちえこ 山澤 千恵子
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第990号
学位授与の日付	令和3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	Innovation of Organoarsenic Chemistry for Application to a Catalytic Reaction and Functional Materials (触媒反応及び機能性材料への応用展開を志向した有機ヒ素化學の開拓)
審査委員	(主査)教授 中建介 教授 清水正毅 教授 山雄健史

論文内容の要旨

15族元素の特徴としてI価からV価の多彩な酸化数をとることが挙げられるが、その中でも孤立電子対を有するIII価の状態に関する研究は盛んに行われている。特に、本論文で着目しているIII価のヒ素は、同じく15族のリンと比較して α 供与・ π 受容性が低いだけでなく、優れた酸化耐性を示すことや電気化学的に安定なことが明らかになっている。このようにヒ素は魅力的な特徴を有するにも関わらず、その実験研究や応用に向けた機能探索は極めて制限されたものになっている。その障壁となっていた理由として、有機ヒ素化合物を合成するプロセスにおいて、揮発性の危険な前駆体を用いる必要があったためである。これに対して近年、実践的なヒ素炭素結合反応が開発され、有機ヒ素化学の実験研究を進める機運が高まっている。しかし、現状では有機ヒ素化学に関する知見はまだまだ十分とは言えず、さらなる機能開拓が望まれている。

本論文では、上記の背景を踏まえ、有機ヒ素配位子を用いた触媒反応および有機ヒ素高分子の機能性材料探索という二つの観点から、応用展開への架け橋となる研究成果を述べたものである。本論文は序論から次の4章から構成されており、序論では有機ヒ素化合物の特徴、遷移金属触媒の配位子としての利用及びヒ素含有共役化合物と高分子など、研究を進めるに至った背景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。本論文は従来合成上の制限から系統的な実験研究が避けられてきた触媒反応によるヒ素配位子のスクリーニングに成功したことについて述べた第1章と、合成上の制限からほとんど合成されていない構造の明確なヒ素含有高分子の機能開拓を進めるために、ヒ素の特徴を生かした重合法の開拓及びその材料としての機能開拓から新たに明らかになったヒ素の特徴について述べた第2章から4章に大別される。

第1章では、安全かつ簡便な有機ヒ素化合物合成法を用いて系統的なヒ素配位子群を構築し、それを用いた遷移金属触媒反応により活性比較から配位子間の最適構造スクリーニングに成功した。さらにヒ素の特徴の一つである酸化耐性を活かして、空気下でも不活性雰囲気下と変わらず反応が進行することを初めて明らかにした。

第2章では、平面性が高く剛直な構造で、チオフェンの α 位にて修飾可能なジチエノアルソーオ

ルを用いて、種々のコモノマーとの組み合わせによる遷移金属触媒重合条件の最適化と得られた共役系高分子の光学特性の評価を行った結果について述べたものであり、以下の知見を得ている。ヒ素よりも配位能の強いリン配位子を用いて、二種類の遷移金属触媒反応により、重合条件および精製手法の最適化の検討を行うことで、比較的高分子量の三価のヒ素含有共役系高分子の合成に成功し、使用した遷移金属の除去を達成できたことを蛍光 X 線測定により明らかにしている。さらに、得られた高分子はコモノマーの構造を変えることによる発光色のチューニングに成功しただけでなく、その孤立電子対上の修飾に基づき金属イオンセンシング特性があることを明らかにした。

第 3 章では、ジチエノアルソールを用いて、アルソール系モノマーを初めて電解重合させることに成功し、その評価を行った結果を述べたものであり、以下の知見を得ている。アルソール系モノマーは電気化学的に安定であるが、その酸化電位が高く故電解重合に成功した例はなかったが、ルイス酸を支持電解質に用いると酸化電位を大幅に下げることができることを見出し、電解重合によりアルソール系共役高分子薄膜の合成に成功した。本章は、電解重合によって原子効率に優れたヒ素含有高分子薄膜を作製できることを初めて示した例である。

第 4 章では、第 2 章において合成したジチエノアルソール含有高分子がその構造に応じて ASE（自然放射增幅光）発振することを見出し、有機固体レーザーの利得媒体として用いることが可能であることを述べたものである。有機色素を用いた有機固体レーザー材料は、用いる有機分子の設計自由度に基づく広範囲な波長可変性や成型加工容易性など多くの特徴を有し、医療診断からセンシングなど幅広い分野への応用が期待されている。しかし、現状の有機色素は耐光性が低いという課題を抱えている。加えて、ASE 発振のための利得媒体の具体的な分子設計指針が明らかになっていない。本章ではジチエノアルソール含有高分子が ASE（自然放射增幅光）発振を示すことを初めて見出し、レーザーパルスを 15 時間照射し続けても ASE 発振強度の低下がほとんど認められず、高分子系の利得媒体として優れたレーザー耐光性を示すことを初めて明らかにした。

論文審査の結果の要旨

有機ヒ素は、同じく 15 族のリンと比較して σ 供与・ π 受容性が低いだけでなく、優れた酸化耐性を示すことや電気化学的に安定なことが明らかになっている。このようにヒ素は魅力的な特徴を有するにも関わらず、ヒ素に関する基礎的な理解は十分とは言い難く、その実験研究や応用に向けた機能探索は極めて制限されたものになっている。従来の危険な合成前駆体を用いる合成ルートによる障壁が大きかったものの、近年、実践的なヒ素炭素結合反応が開発され、有機ヒ素化学の実験研究を進める機運が高まっている。本論文ではこれらの手法を利用して有機ヒ素化学の理解を深める目的で、応用展開につながる研究として、触媒反応及び機能性有機ヒ素材料の創出について検討している。

安全かつ簡便な有機ヒ素化合物合成法を用いて系統的なヒ素配位子群を構築し、それを用いた遷移金属触媒反応による活性比較からヒ素配位子の最適構造スクリーニングに成功した。さらにヒ素の特徴の一つである酸化耐性をいかして、空気下でも不活性雰囲気下と変わらず触媒反応が進行することを初めて明らかにした。また、平面性が高く剛直な構造で、チオフェンの α 位にて

修飾可能なジチエノアルソールをモノマーとして、ヒ素よりも配位能の強いリン配位子を用いた遷移金属触媒重合の最適化や、ルイス酸添加型電解重合により酸化電位を制御することで電解重合に成功した。さらに、ジチエノアルソール含有高分子がその構造に応じて ASE（自然放射增幅光）発振することを見出し、有機固体レーザーの利得媒体として用いることが可能であることを初めて見出した。さらに、レーザーパルスを 15 時間照射し続けても ASE 発振強度の低下がほとんど認められず、高分子系の利得媒体として優れたレーザー耐光性を示すことを初めて明らかにした。

以上のように、本論文ではこれまで実験的な研究例の少ない 15 族に属するヒ素の触媒反応および機能性材料に関する応用展開への架け橋となる研究に基づき、有機ヒ素化学の学術的意義を有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) H. Imoto, C. Yamazawa, S. Tanaka, T. Kato, K. Naka, “A Practical Screening Strategy of Arsenic Ligands for a Transition Metal-Catalyzed Reaction”, *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, 821-823.
- 2) C. Yamazawa, H. Imoto, K. Naka, “Syntheses of dithienoarsole-containing polymers via Suzuki-Miyaura and Sonogashira-Hagiwara coupling reactions”, *Chem. Lett.*, **2018**, *47*, 887-890.
- 3) H. Imoto, C. Yamazawa, S. Hayashi, M. Aono, K. Naka, “Electropolymerization of Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]arsole”, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 3357-3360.
- 4) C. Yamazawa, Y. Hirano, H. Imoto, N. Tsutsumi, K. Naka, “Superior light-resistant dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]arsole-based polymers exhibiting ultrastable amplified spontaneous emission”, *Chem. Commun.*, **2021**, in press. DOI: 10.1039/d0cc07521c.