

氏 名	ふじい としき 藤井 俊樹
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1 0 7 9 号
学位授与の日付	令和 5 年 3 月 24 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	A Novel Strategy for the Creation of Functional Properties Based on Organoarsenic Chemistry (有機ヒ素化学を基盤とした機能特性の創造への新戦略)
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

周期表にある個々の元素は、それぞれ電子配置を反映した特性を示す。すなわち、有機化合物への多様な元素の導入は、元素特性の協奏によって多彩な機能特性の発現を可能とする。そのため、個々の元素の特性を理解することは重要である。多様な元素の中で有機ヒ素化合物は、従来の合成法における合成中間体の危険性が危惧され、実験研究が忌避されていたため、ヒ素は長らく利用されない元素であった。このような状況下で、中らにより安全かつ簡便な炭素—ヒ素結合の形成反応が開発されたことで、有機ヒ素化合物の合成における危険性が克服された。この反応開発に伴い、有機ヒ素化合物の特性評価によってヒ素の特性が見出されてきている。しかし、同一の π 共役骨格中でのヒ素元素と他のヘテロ元素との協奏による機能特性や、有機ヒ素化合物の金属、特に f-金属との錯体に関する知見は不十分であり、さらなる有機ヒ素化合物の創出による機能開拓が望まれる。

本論文では、上記の背景を踏まえて、ヒ素元素の特徴を活かした機能性有機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 5 章から構成される。序論ではヒ素化合物の特徴および実験研究を忌避させていた従来の合成手法など、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。本論文はヒ素の特徴を活かした π 共役系化合物に関する研究について述べた第 1 章から 3 章と、ヒ素配位子を有する Eu(III)錯体の発光特性に関する研究について述べた第 4 章から 5 章に大別される。

第 1 章では、酸素または硫黄原子を有するヒ素架橋ヘテロペンタセンを合成し、それらの物性について調査した。単結晶 X 線構造解析および光学測定の結果より、ヒ素と π 共役系骨格の組み合わせによって結晶構造が異なり、その構造に応じた発光特性が発現することを明らかとなった。さらに電荷移動度の調査では、ヒ素と硫黄の特性の協奏によって生まれた相互作用が結晶性を向上させることで、電荷移動度が向上したことを解明した。

第 2 章では、4,4'-ビピリジンヒ素によって架橋したジピリジノアルソールを合成した。ヒ素および窒素上の孤立電子対の異なる反応性を利用し、ジピリジノアルソールの化学選択的修飾によって電子特性を大幅に変化させることに成功した。さらにリン類縁体に比べて、ジピリジノア

ルソール誘導体が大气下および電圧印加下での高い安定性を示すことが明らかになった。

第 3 章では、プニクトゲンによって架橋したフェニルスルホンを合成した。発光特性と理論計算によって物性評価を行ったところ、光駆動型プニクトゲン結合の形成に伴う大きな構造緩和が、二重発光特性とりん光の小さなストークスシフトを生むことが明らかになった。

第 4 章では、トリフェニルアルシンオキシドをアンテナ配位子とし、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 錯体の発光特性を調査した。構造類縁体であるトリフェニルホスフィンオキシドを用いた場合と比較することで、ヒ素の重原子効果と高い分極率によってそれぞれ光増感エネルギー移動効率と電気双極子遷移の発光強度を大幅に向上させたことが明らかとなった。

第 5 章では、縮環構造を有するアルシンオキシドまたはホスフィンオキシドをアンテナ配位子とし、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 錯体の発光特性を調査した。 π 共役系骨格の化学構造によって項間交差効率および第一励起三重項状態のエネルギー準位が変化するため、アンテナ配位子によって異なる発光特性を示した。さらに、アルシンオキシドをアンテナ配位子として用いた場合、リン類縁体に比べて光増感エネルギー移動効率と電気双極子遷移の発光強度が向上したことも明らかにした。

論文審査の結果の要旨

有機ヒ素化合物は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、従来の合成法における合成中間体の危険性が有機ヒ素化学の推進を妨げていた。この状況を受け近年、実用的な炭素-ヒ素結合形成手法が開発されたことで、有機ヒ素化合物の合成における危険性が克服された。さらに合成された有機ヒ素化合物の物性を評価することで、ヒ素のユニークな特性が明らかになってきた。そこで本論文では新たな有機ヒ素化合物や金属錯体の創出によって、ヒ素の特性を活かしたさらなる機能物性の開拓に取り組んでいる。検討内容は二つに大別される。

一つは π 共役系へのヒ素と他のヘテロ元素の導入である。大气下における優れた酸化耐性や孤立電子対の反応性および高い s 性など、三価の有機ヒ素化合物は他の元素にない魅力を持っている。これらのヒ素の特性を活かすことができれば、 π 共役系化合物のさらなる機能化につながる事が予想できる。そこで第 1 から 3 章では、 π 共役系化合物へヒ素を導入し、それらの機能物性を明らかにした。例えば、安定に存在できるヒ素の孤立電子対が σ ホールとの間で相互作用することによって、他の類縁体とは異なる固体物性を示すことを明らかにした。また孤立電子対の反応性においてヒ素が窒素と異なる点を利用し、化学選択的修飾による電子構造の制御に成功した。さらに励起状態におけるヒ素の電子遷移を利用することで、光励起プニクトゲン結合による特異的な発光ダイナミクスを実現した。この発光ダイナミクスはリンまたはアンチモンを導入した場合でも発現したことから、ヒ素化学だけでなくプニクトゲンの化学にまで研究の範囲を広げた。これらの結果から、 π 共役系内でヒ素と他の元素との特性の協奏によって、典型元素を活かした機能性有機化合物の開発への影響力をもっている。

二つ目はランタニド錯体へのヒ素の導入です。高周期元素であるヒ素は、重原子効果による高い項間交差効率を示すことが知られている。つまりランタニド錯体へのヒ素の導入は、光増感過

程における項間交差の促進がエネルギー移動効率の向上につながると考えた。そこで第 4 から 5 章では、ヒ素とリンの構造類縁体を用いたユウロピウム錯体の発光特性の評価を通して、ヒ素の特性がランタニド錯体にもたらす効果を明らかにした。その結果、ヒ素が有する重原子効果と高い分極率がユウロピウム錯体の発光特性を大きく向上させることができた。すなわち高発光性ランタニド錯体の設計指針において、ヒ素の導入という新たなコンセプトの提唱となったといえる。

以上のように本論文によって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。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 5 編に掲載され、うち 4 編は申請者が筆頭筆者である。

【公表論文】

- 1) H. Imoto, T. Fujii, S. Tanaka, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Yumura, K. Naka
“As-Heteropentacenes: An Experimental and Computational Study on a Novel Class of Heteropentacenes”
Org. Lett. **2018**, 20, 5952.
- 2) T. Fujii, S. Tanaka, S. Hayashi, H. Imoto, K. Naka
“Dipyridinoarsole: A new class of stable and modifiable heteroatom-bridged bipyridines”
Chem. Commun. **2020**, 56, 6035.
- 3) T. Fujii, T. Kusakawa, H. Imoto, K. Naka
“Pnictogen-Bridged Diphenyl Sulfones as Photoinduced Pnictogen Bond Forming Emission Motifs”
Chem. Eur. J. **2022**, 29, e202202572.
- 4) T. Fujii, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, H. Imoto, K. Naka
“Drastic Enhancement of Photosensitized Energy Transfer Efficiency of a Eu(III) Complex Driven by Arsenic”
Inorg. Chem. **2021**, 60, 8605.
- 5) T. Fujii, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, H. Imoto, K. Naka
“Emission Properties of Eu(III) Complexes Containing Arsine and Phosphine Ligands with Annulated Structures”
Inorg. Chem. **2022**, 61, 17662.