

氏名	キチ カズマ 菊池 一慎
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博 1 2 0 3 号
学位授与の日付	令和 8 年 3 月 23 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	Creation of Functional Supramolecular Architectures Based on Organoarsenic Complexes (有機ヒ素錯体を基盤とした機能性超分子構造体の創出)
審査委員	(主査) 教授 中 建介 教授 清水 正毅 准教授 井本 裕頭 大阪大学教授 藤内 謙光

論文内容の要旨

「超分子構造体」とは、分子間相互作用に基づく自己集合によって形成される高次構造体であり、なかでも金属イオンと有機配位子との配位結合を基盤とする構造体は、構造次元性や物性を精密に制御可能な材料群として注目されている。とりわけ、架橋性配位子を用いて構築される配位高分子は、ゼロ次元錯体では実現が困難であった多様な機能を発現し得る点で重要である。このような機能性の拡張においては、金属種よりも分子設計の自由度が高い有機配位子側に焦点が当てられることが多い。とくに、重元素を含む配位子の導入は、特異な構造柔軟性や発光特性の発現を可能にする点で注目されている。これまで配位元素として広く用いられてきた窒素やリンと同族であるヒ素(15族 第4周期元素)は、酸化耐性に優れ、s性の高い孤立電子対を有するなど、配位元素として有望な特性を備えていることが、一般に理論的観点から指摘されてきた。しかしながら、ヒ素がもつ毒性や取り扱いの困難さといった要因から、ヒ素の特性を積極的に活用した機能性超分子構造体に関する実験的研究は、これまで限定的であった。

本論文では、有機ヒ素配位子の特性に着目し、ゼロ次元から一次元、さらに三次元へと異なる構造次元性を有する超分子構造体を対象として、ヒ素配位子がもたらす構造および機能発現の機構を体系的に解明することを目的としたものである。本論文は、序論および以下の5章から構成されており、序論では、配位高分子を含む「超分子構造体」および「有機ヒ素化学」の研究背景を概説し、本研究を着想するに至った経緯について説明するとともに、本論文の全体概要を述べる。続く第1章から第3章では、トリフェニルアルシンを用いた一次元配位高分子を中心に、その構造設計および蒸気刺激を利用した構造修飾について述べている。第4章では、ヒ素配位子を含む擬クラウンエーテル構造を有するメタラクラウンエーテルにおける構造および発光特性を調査し、第5章では、ヒ素含有配位子を用いた金属-有機構造体(MOF)のガス吸着特性について述べている。

第1章では、トリフェニルアルシンを配位子として用い、ハロゲン化銅(I)錯体を基盤とする種々の一次元配位高分子の合成に成功した。単結晶X線構造解析によりそれらの構造的特徴を明らかにするとともに、各構造体の固体状態における発光特性を系統的に調査した。検討した構造体は

いずれも二核菱形の Cu_2I_2 クラスターを有しており、架橋性 *N*-ヘテロ芳香族配位子の種類に応じて発光色の制御が可能であった。また、一次元鎖状構造の導入により、機械的刺激に対する耐性が大きく向上することを実験的に明らかにした。

第 2 章では、第 1 章で扱った一次元配位高分子の一部が、過剰量の配位子蒸気への曝露によってゼロ次元構造体へと次元変換する現象を見出した。このゼロ次元構造体は、溶媒蒸気への曝露により元の一次元構造へと可逆的に戻ることから、蒸気駆動による可逆的次元変換を伴う構造修飾を達成した。さらに、この次元変換挙動を利用することで、本質的に溶解性に乏しい配位高分子材料の加工処理の可能性を明らかにした。

第 3 章では、一次元配位高分子における蒸気刺激を利用した配位子交換を伴う構造修飾について検討した。本系は、蒸気分子が自由に拡散可能な、十分に大きな細孔を有さないにもかかわらず、蒸気駆動の配位子交換反応が容易に進行することを、粉末 X 線回折測定により明らかにした。さらに、この構造修飾において、出発物質中に存在する結晶溶媒の有無が、配位子交換に要する時間に大きく影響することを実験的に明らかにした。

第 4 章では、ヒ素配位子を含む擬クラウンエーテル構造を有するメタラク라운エーテルを構築し、その構造特性および固体状態における発光特性について検討した。リンカー鎖長に応じた発光強度の変化に加え、用いたハロゲン種に依存した白金(II)金属中心周りの配位環境における、*cis* または *trans* の切り替え挙動を明らかにした。

第 5 章では、ヒ素架橋により屈曲構造を有する有機配位子（ジピリジノアルソール）を用いた MOF におけるガス吸着特性を調査した。フェニル基をヒ素上の置換基とするジピリジノアルソールを配位子として用いた MOF を中心に、ヒ素上の置換基をメチル基とした系、ならびにフェニル基を有しつつヒ素の代わりにリンを導入した系との比較検討を行った。その結果、フェニル基を有するジピリジノアルソールを用いた MOF において、再現性の高いガス吸着挙動が観測された。とくに、ガス吸着に伴って骨格構造が大きく変化する *breathing* 型のガス吸着等温線を得ることに成功した。

論文審査の結果の要旨

「超分子構造体」のひとつである配位高分子は、発光、触媒、ゲスト分子の吸着・分離など、多様な機能性材料として注目を集めており、金属-有機構造体 (MOF) はその代表例である。一方で、無限ネットワーク構造に起因する不溶性や加工性の低さは、実用化に向けた大きな課題となっている。また、配位子設計の観点では、窒素やリン配位子が広く用いられてきたのに対し、同族元素であるヒ素配位子を活用した実験研究は極めて限定的であり、その特異な電子的・構造的効果は十分に理解されていなかった。そこで本論文では、有機ヒ素配位子を用いた金属錯体（以下、「有機ヒ素錯体」）を基盤として、ゼロ次元から一次元、さらには三次元に至る多様な超分子構造体を対象に、構造および物性の相関について体系的に検討し、ヒ素元素に由来するユニークな構造および機能を示す機能性超分子構造体の創出を行った。

まず、ネットワーク構造体に古くから用いられてきた銅(I)錯体に着目し、ハロゲン化銅(I)を基盤とする一次元配位高分子のライブラリー構築に成功した。X 線構造解析および光学測定により、

共配位子の種類に応じた発光色制御や、外部刺激応答性の有無について明らかにし、構造と物性の関係を系統的に示した。次に、これら一次元配位高分子の一部が、配位子蒸気または溶媒蒸気への曝露によって、構造の次元変換や配位子交換を伴う可逆的な構造修飾が可能である点を見出した。とくに、蒸気という穏和な外部刺激により、構造および物性の変換が比較的容易に進行することを実証し、非多孔性配位高分子材料における後置修飾法の新たな可能性を示した。

さらに、超分子化学において重要な構造モチーフであるクラウンエーテルを金属錯体に組み込んだメタラクラウンエーテルについて、ヒ素配位子を導入した初めての例も報告している。この系においては、エーテル鎖長や白金(II)金属中心周りの配位環境に応じた発光色および発光強度の制御を達成し、用いたヒ素配位子が構造と光物性の制御に有効に機能することを明らかにした。

最後に、ヒ素含有配位子を用いた金属-有機構造体 (MOF) に関する研究では、ヒ素架橋により屈曲した配位子構造に着目しながら、ガス吸着挙動との相関を検討した。ヒ素上の置換基や導入架橋元素 (ヒ素/リン) の違いが骨格構造の柔軟性およびガスの吸着特性に与える影響を比較検討した結果、フェニル置換ジピリジノアルソールを配位子に用いた MOF において、骨格構造の大きな変化を伴う breathing 型ガス吸着挙動を再現性高く達成した。

以上のように本論文は、有機ヒ素錯体を基盤として、一次元配位高分子、メタラクラウンエーテル、MOF といった多様な超分子構造体を対象に、構造設計から機能発現に至るまでを体系的に明らかにしたものである。とくに、ヒ素配位子を活かして達成された構造の次元変換、蒸気駆動の構造修飾、ならびに発光およびガス吸着能の制御は、錯体化学および機能性材料化学の両分野に新たな知見を与える成果であり、学術的意義が高い。本論文での研究成果を契機として、今後の有機ヒ素化学および超分子材料研究のさらなる展開が大いに期待される研究と位置付けられ、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 4 編を基礎としており、全て申請者が筆頭筆者である。

- [1] K. Kikuchi, H. Imoto, K. Naka, “Robust and highly emissive copper(I) halide 1D-coordination polymers with triphenylarsine and a series of bridging N-heteroaromatic co-ligands”, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 11168–11175.
- [2] K. Kikuchi, S. Nagata, T. Yumura, T. Iwamoto, K. Naka, H. Imoto, “Latent One-Dimensional Luminescent Coordination Polymer Emerging from Copper(I) Iodide Secondary Building Units”, *Inorg. Chem. Front.* **2026**, doi.org/10.1039/D5QI02376A (accepted, 05-Feb-2026)
- [3] K. Kikuchi, A. Sumida, H. Imoto, K. Naka, “Phosphorescent Metallocrown Ethers Enchained Through Coordination of Arsafluorene to Platinum(II) Dihalide”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2021, 4463–4469.
- [4] K. Kikuchi, H. Sei, K. Okubo, N. Tohnai, K. Oka, S. Dekura, T. Kikuchi, H. Imoto, K. Naka, “Breathing Metal–Organic Frameworks Supported by an Arsenic-Bridged 4,4'-Bipyridine Ligand”, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 4337–4343.