

# 学位論文の要約

題目 Study on Proton–Electron Coupling and Mixed-Conducting Behaviors  
Based on Metal Dithiolene Complexes

(金属ジチオレン錯体におけるプロトン-電子相関係及びプロトン-電子混合伝導体に関する研究)

氏名 木村 要二郎

固体中でプロトンと電子が相関するプロトン-電子相関係は、プロトン伝導等を示すプロトン系や磁性・電子伝導等を示す電子系単体では発現し得ない新奇な物性(例えば、プロトンダイナミクスの変化に誘起された伝導性・磁性のスイッチング)を示すため、近年非常に注目を集めてきた。そのようなプロトン-電子相関係の実現を目指した物質群の代表例として、プロトン・電子ドナー分子 (D) であるヒドロキノンとプロトン・電子アクセプター (A) であるベンゾキノンから成るキンヒドロン錯体が挙げられる。D と A は一次元状に交互積層し、その垂直平面上に二次元の水素結合格子を形成している。キンヒドロン錯体は、常圧下では D から A にプロトンも電子も移動していない無移動状態にあるが、高圧印加によりプロトンと電子が協奏移動し、単一の中性ラジカル分子から成るプロトン-電子移動 (PET) 状態に転移する。この状態では、電子移動によって生成したラジカルによる磁性や導電性に加え、水素結合中のプロトン移動に誘起された分極に基づく誘電性等の複合物性発現が期待される。しかしながら、中性ラジカル分子の不安定性から、高圧印加を必要とする PET 状態では物性測定が難しく、相関現象の詳細な解明はなされていない。本研究では、金属ジチオレン錯体に着目して、安定な中性ラジカル分子を形成する拡張した  $\pi$  共役分子を合目的的に設計・合成し、実験・計算両面から諸性質を評価することにより、常圧下で安定な中性ラジカル分子の合成及び新奇プロトン-電子相関係の構築を目指した。

多様な分子設計 (中心金属・配位子) が可能なニッケルジチオレン錯体の中でも、以下に示す 3 つの理由から、特にピラジン骨格を有するニッケルジチオレン錯体に着目した。(1) ジチオレン部位: 多段階酸化還元能による中性ラジカル分子の安定化。(2) ピラジン骨格: 窒素原子上でのプロトン授受及びそれに伴う  $\pi$  共役系組み換え。(3) 置換基: 電子供与基・求引基による分子軌道制御。始めに、この錯体を基盤として中性ラジカル分子の安定性及び分子内プロトン-電子相関の大きさに対する置換基効果の評価を目指した。中性ラジカル

分子の安定性は、密度汎関数理論 (DFT) に基づいた各置換体における中性ラジカル状態の半占軌道 (SOMO) 準位の計算と、紫外可視分光及び電気化学測定から作成した電位-pH 図により評価した。得られた結果から、電子求引性の最も高いシアノ置換中性ラジカル分子が最も安定であることを見出した。プロトン-電子相関の大きさについても、DFT に基づいたプロトンの脱着に伴う中性ラジカル分子の SOMO の準位変化を計算することで評価した。さらに、単結晶 X 線構造解析から、2 価錯体のプロトン脱着に伴う結合長変化を評価することで、無置換体でプロトン-電子相関が最も大きいことを見出し、プロトン-電子相関系に適した安定な中性ラジカル分子の設計指針を確立した。

続いて、高い電子伝導性の実現とさらなる中性ラジカル状態の安定化を目指し、ピラジン骨格よりも大きな  $\pi$ - $\pi$  相互作用が期待される  $\pi$  平面が拡張されたナフトキノロン骨格を有するニッケルジチオレン錯体に着目した。上記の設計指針から、電子アクセプター配位子であるナフトキノロン骨格を導入することで中性ラジカル分子の安定化も期待される。実際に中性ラジカル状態の錯体を得られ、X 線構造解析から錯体が一次元  $\pi$  積層カラムを形成し、各カラムが結晶水を介した水素結合によって相互作用していることがわかった。さらに、それらの結晶水が一次元水素結合ネットワークを形成していることも見出した。4 端子法による直流抵抗測定からこの錯体が半導体的挙動を示すこと、ナフィオン膜をブロッキング電極として用いたインピーダンス測定からプロトン伝導性を示すことを見出し、錯体が  $\pi$  平面系金属錯体分子から成る初のプロトン-電子混合伝導体であることを明らかにした ( $\sigma_e = 4.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $\sigma_p = 7.2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  at RT)。

上記のナフトキノロン骨格を有するニッケルジチオレン錯体から成るプロトン電子混合伝導体は、プロトン伝導度が電子伝導度に比べて著しく低いため、中心金属を白金に置換することによる格子の拡張、すなわち負の圧力印加によるプロトン伝導性の向上を目指した。単結晶 X 線構造解析から、得られた白金錯体がニッケル錯体と同形構造を有することを明らかにした。また、直流抵抗測定及びインピーダンス測定から電子伝導性・プロトン伝導性を示すことを見出し ( $\sigma_e = 1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $\sigma_p = 7.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  at RT)、ニッケル錯体に比べてプロトン伝導度が 2 桁向上することを見出した。これらの結果から、中心金属の置換による負の化学圧がプロトン伝導性を向上させることを明らかにし、プロトン伝導と電子伝導が同等の値を示す分子性プロトン-電子混合伝導体の設計指針を確立した。