

京都大学	博士 (理学)	氏名	木村 要二郎
論文題目	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)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>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、プロトン系や電子系単独では得られない新奇な物性を発現することが知られる。そのようなプロトン-電子相関係の代表例として、プロトン・電子ドナーであるヒドロキノンとそのアクセプター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。キンヒドロン錯体は、ドナーからアクセプターへプロトン・電子が協奏的に移動することで、単一の中性ラジカル分子 (セミキノン) から成るプロトン-電子移動 (PET) 状態に相転移することが報告されている。この状態では、特異な複合物性が期待されるが、高圧印加下での詳細な物性測定は難しく、その物性は明らかでない。詳細な物性研究を行うためにも、高圧印加の主原因である中性ラジカル分子の不安定性の改善、すなわち常圧下でのPET状態の安定実現化が強く求められている。そこで、本論文では、中性ラジカル状態の安定化が期待される金属ジチオレン錯体に着目し、まず中性ラジカル状態を安定化させるための分子設計指針の確立を目指した。続いて、得られた指針を基に安定な中性ラジカル分子を合成し、新規プロトン-電子相関係の実現及びその物性解明を目指した。</p> <p>プロトンと電子が相関する安定な中性ラジカル分子の設計指針確立のために、以下の3つの理由から、金属ジチオレン錯体の中でもピラジン誘導体から成るニッケルジチオレン錯体に着目した。(1)ピラジン骨格：プロトン授受及びそれに伴う結合交替の組み換えが可能。(2)ジチオレン骨格：電子授受能を有する。(3)置換基：化学修飾による中性ラジカル分子の安定性の制御が可能である点。始めに、密度汎関数理論 (DFT) を基に、種々の置換基を導入したピラジン骨格を有するニッケルジチオレン錯体の半占軌道 (SOMO) のエネルギー準位を計算し、中性ラジカル状態が電子求引基の導入により安定化されることを見出した。次に、理論計算から最も安定であると示唆されたシアノ置換体に着目し、紫外可視分光及び電気化学測定から電位-pH図を作成することで、溶液中において、シアノ基で置換された中性ラジカル分子が無置換体や電子供与置換体に比べて安定化されることを実験的にも明らかにした。続いて、プロトン-電子カップリングに対する置換基効果の評価を行った。中性ラジカル分子のプロトン脱着に伴うSOMOのエネルギー変化及び電子密度変化を計算することで、無置換体が最も大きなプロトン-電子カップリングを有することを見出した。また、単結晶X線構造解析から、プロトンの脱着に伴う結合長・結合角の変化が電子求引性のシアノ置換体よりも無置換体で大きくなることを実験的にも明らかにし、プロトン-電子相関発現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。</p> <p>続いて、中性ラジカル状態のさらなる安定化に加え、プロトン-電子相関の中でも特に未開拓である水素結合中のプロトンダイナミクスと伝導電子の相関が期待されるプロトン-電子混合伝導性の発現を目指した。高電子伝導性発現のために、ピラジン骨格よりも大きな分子間π-π相互作用が期待される拡張π共役ナフトキノン骨格を有するニッケルジチオレン錯体に着目した。上記設計指針を踏まえると、電子アクセ</p>			

プター性を有するナフトキノンは、中性ラジカル状態の安定化にも寄与することが期待される。また、設計指針確立の際に合成したシアノ置換体の結晶構造から、錯体分子内の4つのプロトン受容部位（ルイス塩基性部位）が部分的にプロトン化されると錯体分子間に塩基性溶媒分子が取り込まれやすくなると予測された。そこで、プロトン伝導パスの形成に適した水分子を結晶化過程で結晶中に導入することで、プロトン伝導性の付与を目指した。結晶化溶媒に水を加えることで、目的通り水分子を格子内に取り込んだ安定な中性ラジカル分子の合成に成功した。単結晶X線構造解析から、錯体分子が電子伝導パスとなる一次元 π 電子積層を形成し、結晶溶媒として取り込まれた水分子がプロトン伝導パスとなる水素結合ネットワークを形成し、それぞれが水素結合によって相互作用していることがわかった。直流電気抵抗測定及びナフィオン膜を電子ブロッキング電極として用いた交流インピーダンス測定から、得られた錯体が半導体的な電子伝導性を示し、かつ、プロトン伝導性を示すことを見出し、本ニッケルジチオレン錯体が π 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(室温下 $\sigma_o = 4.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, $\sigma_p = 7.2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$)。

本ニッケルジチオレン錯体は、電子伝導度に比べてプロトン伝導度が著しく低いため、理想的なプロトン-電子混合伝導体の実現のためには、プロトン伝導性の向上が強く求められる。そこで、中心金属をより大きな原子半径を有する白金に置換することで、格子の拡張に由来する負の化学圧を与えることにより、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しながら、結晶格子の拡張に伴い水素結合ネットワーク中の水密度が低下していることを明らかにした。実際に、交流インピーダンス測定から得られた室温プロトン伝導度 ($\sigma_p = 8.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) は、ニッケル錯体に比べて2桁向上していることがわかった。一方で、直流抵抗測定から室温電子伝導度はニッケル錯体と同等の値であることを確認した ($\sigma_o = 1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)。以上から、大きな中心金属へ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、分子性固体としては最高レベルの高プロトン-電子混合伝導体の設計指針を確立した。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本研究において、申請者は中性ラジカル分子を基盤としたプロトン-電子相関系に着目し、それに適した分子の設計指針に基づき分子を新規開発することで、固体中でプロトンと電子が相関するプロトン-電子相関系の実現を目的としている。

申請者はプロトン-電子相関系中性ラジカル分子の設計指針を得るために、ピラジン骨格を有するニッケルジチオレン錯体を基盤に、中性ラジカル状態の安定性及びプロトン-電子相関に対する置換基効果について評価を行った。その結果として、置換基の電子求引性が高いほど安定性は向上する一方、無置換体のときに最も高いプロトン-電子相関を有することを見出している。本成果は、プロトン-電子相関系においてこれまで明らかにされてこなかった、プロトン脱着に伴う金属錯体分子の電子構造変化に対する置換基効果において系統的な知見を与えるものであり、プロトン-電子相関系構築のための指針を与えたという点で意義深い成果である。

また、申請者は得られた分子設計指針を基に、プロトン伝導と電子伝導が共存するプロトン-電子混合伝導体の開発に成功している。合成したナフトキノン骨格を有するニッケルジチオレン錯体が、室温でプロトン伝導性及び電子伝導性を示すことを見出し、両者の起源に関して構造特性と併せた議論を行っている。申請者によって新たに合成された分子性プロトン-電子混合伝導体は、現在主流のペロブスカイト型酸化物系混合伝導体における高作動温度 (500-600 °C以上) という欠点を解消する新規混合伝導体であり、今後、応用研究に資するプロトン-電子混合伝導体の開発において重要な指標を与えるものである。

さらに申請者は、よりサイズの大きな中心金属を導入することで混合伝導体に負の化学圧を印加でき得ることに着目し、中心金属をNiからPtに換えることにより、同等の電子伝導度を保ちながらプロトン伝導度を2桁向上させることに成功している。この手法は、分子性プロトン-電子混合伝導体のプロトン伝導性を向上させる全く新しい方法であり、当該分野において大きなインパクトを与えたと言える。

以上のように、申請者はプロトン-電子相関系に適した中性ラジカル分子の設計指針を確立し、新たに物質合成を行うことで、これまで達成されていなかった分子性固体におけるプロトン-電子混合伝導体を実現し、さらに、プロトン伝導性を向上させる新たな手法を見出した。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年1月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降