

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理 学 )	氏名	Huang Pingping
論文題目	Studies on Control of Proton–Electron Coupling and Functionalization Based on Metal–Organic Complexes (金属–有機錯体を基盤としたプロトン–電子カップリング制御ならびに機能性発現に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>Proton has been the subject of intense research on the electrochemical system, including ion transport and redox processes. Among them, proton conduction, which is a particular case of ionic conduction and has been widely used in the research of batteries and supercapacitors, can migrate through Lewis basic media such as water and ammonia via Grotthuss mechanism. In addition, the proton as a hard acid facilitates the formation of covalent bonds followed by the reconstruction of <math>\pi</math>-conjugated system to modulate the electronic state (so-called proton–electron coupling). To date, metal complexes have been extensively utilized for exploring and controlling the proton–electron coupling system because of the diverse selection of components, i.e., metal ions and ligand molecules. However, the metal ion serves as a redox-active center in most metal complexes, although the introduction of redox-active ligands is more promising to control the proton–electron coupling in metal complexes through their chemical modification. In addition, the geometric isomerization of metal complexes, which has been extensively studied, is also expected to affect the proton–electron coupling by controlling the electronic state through the isomeric transformation while keeping the components unchanged. This thesis aims to investigate the proton conduction behavior in surface-modified metal-organic frameworks (MOFs) and to achieve the control of proton–electron coupling by two approaches, i.e., ligand-driven redox process and metal–ligand isomeric transformation.</p> <p>Chapter 2. CO<sub>2</sub> Mediated Proton Conductive Metal–Organic Frameworks</p> <p>The author investigated the CO<sub>2</sub> mediated proton conduction based on a diamine-functionalized MOF, Mg<sub>2</sub>(dobpdc)-mmen (dobpdc<sup>4-</sup> = 4,4'-dioxidobiphenyl-3,3'-dicarboxylate; mmen = <i>N,N'</i>-dimethylethylenediamine), under high CO<sub>2</sub> pressure condition. First, the humidity- and temperature-dependent proton conductivity was evaluated to determine the effect of the diamine modification. Electrochemical impedance measurements revealed that the proton conductivity of Mg<sub>2</sub>(dobpdc)-mmen (<math>4.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}</math>) is four orders of magnitude higher than that of pristine Mg<sub>2</sub>(dobpdc) (<math>2.9 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}</math>) at 298 K and 95% relative humidity (RH). Application of CO<sub>2</sub> gas to Mg<sub>2</sub>(dobpdc)-mmen resulted in the increase in proton conductivity by an order of magnitude; from <math>1.2 \times 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}</math> under dry conditions (0.3 bar) to <math>2.2 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}</math> under 10 bar CO<sub>2</sub>. This finding is firm evidence that the chemisorption of CO<sub>2</sub> followed by the intermolecular proton transfer promote the production of proton responsible for conduction.</p>			

### Chapter 3. Strong Proton–Electron Coupling in $\pi$ -Planar Metal Complex with Redox-Active Ligands

The author selected a  $\pi$ -planar nickel complex with redox-active *o*-iminothiosemiquinonate (itsq<sup>1-</sup>) ligands to achieve strong proton-concerted electron transfer (PCET) system. The N,S-donor ligand can promote the reconstruction of the  $\pi$ -conjugated system by protonation because of the expanded orbital on sulfur atoms. Furthermore, the higher  $\sigma$  and  $\pi$  donating ability of sulfur atom can stabilize the complexation with metal ions and improve the electron storage properties of the complex. The strong proton–electron coupling in the complex was demonstrated by combining experimental and theoretical approaches. Electrochemical measurements revealed that the shift in the acidity-dependent redox potential (ca. 63 mV) is twice larger than that of [Ni(dcpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (dcpdt<sup>2-</sup>: 5,6-dicyano-2,3-pyrazinedithiolate; ca. 29 mV) with redox-inactive ligands. On the other hand, theoretical calculations predicted that the proton–electron coupling in the complex, which was evaluated from the energetic shift of LUMO by protonation, is more pronounced than that in [Ni(dcpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. The stabilization of the LUMO in Ni(itsq)<sub>2</sub> (4.2 eV per protonation step) is more pronounced than that of the HOMO in [Ni(dcpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (3.2 eV per protonation step). These findings indicate that metal complexes with redox-active ligands are promising platforms for developing novel PCET-type materials.

### Chapter 4. Isomerization-controlled Proton–Electron Coupling in $\pi$ -Planar Metal Complex

The author demonstrated the first example of the control of the proton–electron coupling by the metal–ligand isomeric transformations in a  $\pi$ -planar platinum complex, Pt(itsq)<sub>2</sub>. The *trans* isomer forms a herringbone-type packing structure, whereas the *cis* isomer is dimerized to cancel out the dipole in the crystal. Theoretical calculations revealed that the metal–ligand isomeric transformation has a significant effect on proton–electron coupling than the metal substitution. The *trans* and *cis* forms exhibit different energy stabilization of LUMO orbitals during different protonation process, which possibly arises from the different distributions of Pt atom to the Pt–S antibonding orbital. In addition, time-dependent <sup>1</sup>H NMR spectroscopy demonstrated the isomeric transformation from *cis* to *trans* forms with different proton–electron coupling in organic solvents, as predicted by simulated potential energy curve. The faster transformation in C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N ( $k_1 = 3.47 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) than those in other solvents ( $1.85 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  for CDCl<sub>3</sub>,  $3.47 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  for CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and  $3.24 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  for CD<sub>3</sub>CN) seems to be a consequence of the higher Lewis basicity of pyridine which stabilizes the intermediate state. These results indicate that the proton–electron coupling is controlled by external stimuli that induce the isomerization.

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、金属-有機錯体を対象に、プロトン伝導性の外場制御ならびに顕著なプロトン-電子相関を示す物質群の開拓に取り組んでいる。前者についてはCO<sub>2</sub>ガス注入によるプロトン種の発生ならびにプロトン伝導性の向上を実現し、後者については酸化還元能を有する配位子から成る $\pi$ 平面金属錯体が優れたプロトン-電子相関性を示すことを見出している。

まず申請者は、一次元チャンネルを有する金属-有機構造体の配位不飽和Mg(II)サイトにジアミンを配位させ、この化学修飾によりプロトン伝導性が4桁以上上昇することを見出している。さらに、高圧CO<sub>2</sub>ガス (10 bar) 注入によりプロトン伝導性を1桁上昇させることに成功している。化学吸着したCO<sub>2</sub>を駆動源としたルイス酸性プロトンの分子間移動に基づくプロトン物性制御手法として、新規性ならびに重要性の高い知見と評価される。

さらに申請者は、プロトエレクトロニクス材料開発の根幹であるプロトン-電子相関係物質の開発に取り組んでいる。従来の金属錯体では中心金属が酸化還元を担っているが、申請者は化学修飾による顕著なレドックス特性変化が期待されるレドックス活性配位子から成る金属錯体に注目した。 $\pi$ 平面金属錯体を選択したのは、電子ならびにプロトン伝導経路の確保のためである。N,S-ドナー配位子である $\sigma$ -imino-thiosemiquinonateから成る平面四配位Ni(II)錯体を合成し、紫外-可視吸収スペクトルならびにサイクリックボルタモグラムのpH依存性を調査した。本Ni(II)錯体のp*K*<sub>a</sub>以下で、イミノ窒素へのプロトン付加による $\pi$ 結合の再編成に起因する第一還元電位のpH依存性を観測した。LUMOエネルギーに対応する第一還元電位の変化は既報の $\pi$ 平面Ni錯体より大きく、レドックス活性配位子から成るNi(II)錯体が優れたプロトン-電子相関係物質であることを明らかにした。

中心金属種ならびに配位子の選択や化学修飾によりプロトン-電子相関を制御した研究例はあるが、構成要素を変えずに金属-配位子の*cis-trans*異性化によりプロトン-電子相関を制御した例はない。申請者は $\sigma$ -iminothiosemiquinonateが配位した平面四配位Pt(II)錯体において、*cis*体ならびに*trans*体の単離に成功し、*cis-trans*異性化によるプロトン-電子相関変化が、中心金属の置換 (Ni → Pt) よりも顕著であることを理論的に解明した。さらに、有機溶媒中での*cis*体から*trans*体への異性化にも成功し、その溶媒効果についても知見を得ている。

以上により、申請者は金属-有機構造体や $\pi$ 平面金属錯体等の有機-金属錯体を研究舞台として、分子設計に基軸を置いたプロトン伝導性の外場制御ならびに優れたプロトン-電子相関を実現している。これらの成果は、有機-金属錯体を用いた物質化学の分野において、プロトンの拡散性や結合形成による電子状態変化に由来した機能性物質開発の新たな設計指針を提唱するものである。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た。また、令和4年7月12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