

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15590

研究課題名（和文）プロトン - 電子連動現象の探索を目指した、カゴメ型多孔性電子伝導体の創製

研究課題名（英文）A study for coupling phenomena of proton transfer with physical or chemical properties of molecular solids, based on Kagome-type porous molecular conductors

研究代表者

林 幹大 (Hayashi, Mikihiro)

長崎大学・教育学部・助教

研究者番号：40771225

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はプロトン親和性d-混成電子系金属錯体を対象に、プロトン化と酸化過程を分けたトポケミカル的合成法を用いて、プロトンの動きと物理的・化学的性質が連携する固体の創製を目指した。結果、酸化的集積で得たカゴメ多孔性結晶は、積層に由来する電子相関を示し、細孔へのプロトン導入が分子間電子移動と連動して構造不安定性を招いた。他方、光酸化性プロトンドナーとの混晶化で得たシート結晶は動的プロトンを持つ水素結合を与え、予期せぬ光安定化にプロトン移動と励起エネルギー移動の連動が関わることがわかった。シート結晶の金属種置換は光安定性に影響し、dブロック元素が寄与するプロトン - 電子連動の関わる現象が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、電子系有機分子に留まっていたプロトン - 電子連動に基づく物質開発を、d-混成電子系金属錯体に拡張した。これにより、重点的に開拓されてきたプロトンダイナミクスと電子物性の境界研究領域にdブロック元素の寄与が持ち込まれ、新たな研究分野へ発展する可能性がある。また、従来から金属錯体に期待される磁性や低エネルギー光物性、レドックス触媒活性を活かした応用分野と、注目度の高い水素エネルギー分野との親和性が高まり、エネルギー問題解決や高度情報化社会に役立つ分子材料の開発が活発化する可能性を秘める。

研究成果の概要（英文）：This study was aimed for constructing molecular solids of d- hybridized metal complexes, that offer mobile protons along hydrogen bond (H-bond) to regulate their electronic states responsible for physical or chemical properties. To carry out this study, topochemical approaches were adopted in synthesis of solids requiring protonation and oxidation processes. The first oxidative crystallization successfully afforded Kagome-type porous conductors showing an electron correlation, but their following protonation of using the pores caused electron transfer to collapse the structure. As for the first protonation, co-crystallizing with a photo-oxidative proton donor gave sheet-type H-bond crystals, and the following photoirradiation led to an unexpected photostability of the sheet owing to a cooperative phenomenon of proton transfer and energy transfer. The photostability was modifiable by d-element exchanges, which indicates a contribution of d-element to the coupling.

研究分野：錯体化学

キーワード：水素結合 プロトン移動 金属錯体 分子結晶 電子移動 エネルギー移動

1. 研究開始当初の背景

生体系では、分子集合体の電子/エネルギー移動過程は巧みにプロトン移動と共役し、水の還元や効率的エネルギー伝達をもたらす。近年の高度情報化社会を支える物質化学では、このプロトン-電子共役移動 (PCET) のエッセンスを分子性結晶に取込む試みが注目を集め、プロトンの自由度が伝導、磁気、誘電挙動と連結した新現象・新機能が見出されてきた。しかし、報告された物質種の多くは「プロトンの授受と π 共役組み換え (プロトン-電子連動)」を示す π 電子系有機分子に留まり、新たな集積候補となる分子の出現により急速に発展する可能性を秘めた研究分野である。例えば、 π 共役配位子を持つ金属錯体は配位子の設計自由度と遷移金属元素の多様性を併せ持ち、そのプロトン親和性・酸化還元特性の詳細な制御が可能である。故に、 π 共役金属錯体の多くは PCET 機構に基づく触媒開発のメインプレーヤーとして注目されるが、金属錯体の PCET を活かした固体材料への展開例は極めて少なく、 π 電子が主役の「プロトン-電子連動」に d ブロック元素が寄与する事で現れる物理的・化学的性質の調査は未開拓な部分が多い。このような金属錯体を基軸とした物質開発が滞る理由の一つとして、溶液からの結晶育成における錯形成反応、プロトン付加・脱離反応、酸化還元反応の同時制御が困難性である点があげられる。

本研究では、金属錯体の集積化により、プロトンの動きと電子移動、スピン交換、エネルギー移動等を引き起こす分子間相互作用とが連結した物質の創製を目指した。特に、プロトン授受と酸化還元による多彩な電子状態が熱力学的に安定に存在するビスピラジンジチオレン金属錯体 (図1) を基軸として、プロトン授受過程と酸化還元過程を分けたトポケミカル的手法による集積結晶の合成、及びその物性調査により、「プロトン-電子連動」が生む現象とそれに対する d ブロック元素の役割を探索した。

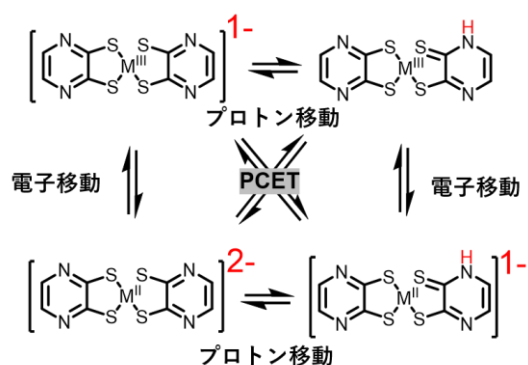


図1. ビスピラジンジチオレン錯体がとる多彩な電子状態

2. 研究の目的

本研究は、ビスピラジンジチオレン金属錯体の酸化状態や水素結合状態を制御した集積結晶を前駆体とし、各々に動的プロトンをもたらす水素結合の導入、電子 (電荷) 移動をもたらすキャリアドープをトポケミカル的に行うことで、プロトンの動きが物理的・化学的性質に大きく影響する集積結晶の創製を目指した。さらには、金属種置換を施した同形構造の集積結晶を用いた物性比較を通し、「プロトン-電子連動」に由来する現象に対する d ブロック元素の効果を探した。

3. 研究の方法

本研究ではまず、金属種を置換したビスピラジンジチオレン金属錯体の溶液物性を調査し、 d - π 混成電子系の「プロトン-電子連動」における d 軌道の役割を調べた (研究①)。先に酸化反応を施して合成した開殻ビスピラジンジチオレン金属錯体の集積結晶に関して、金属種置換を施した同形結晶との物性比較を行うことで、電子的・磁氣的相互作用における d 軌道の寄与を調べた (研究②)。この開殻ビスピラジンジチオレン金属錯体の集積結晶を前駆体とし、水素結合のトポケミカル的導入を目的としたプロトンドローピングを試みた (研究③)。閉殻ビスピラジンジチオレン金属錯体と光酸化を受けるプロトンドナー有機分子との水素結合型混晶を合成し、光照射によるキャリアドープを試みた。金属種置換を施した同形結晶との比較実験において、予期せずして示された光安定性の起源を調べるために、光物性測定を行った (研究④)。

4. 研究成果

● 研究①に関して

閉殻電子構造を持つビスピラジンジチオレンニッケル錯体 (Ni^{II} 錯体) はメタラジチオレン環とピラジン部位に非局在した最高占有軌道 (HOMO) に由来する酸化還元挙動、および光吸収 (MMLLCT 遷移) を示し、その酸化還元電位や光吸収波長は溶液 pH 依存性を示す。金属種をニッケルからパラジウムや白金に置換したビスピラジンジチオレン金属錯体 (Pd^{II} 錯体、 Pt^{II} 錯体) においても、この pH 依存性は確認された。図2で示すように、溶液中で Ni^{II} 錯体が水素結合対を形成する条件では、電気化学測定により観測された第一酸化還元電

位は分裂 ($\Delta E_{1/2}(\text{Ni}^{\text{II}}) = 0.28 \text{ V}$) を示し、水素結合を介した混合原子価状態 ($\text{Ni}^{\text{II}}\text{-H}\cdots\text{Ni}^{\text{III}}$) の形成が示唆された。一方、 Ni^{II} 錯体と同様の条件で測定した Pt^{II} 錯体の第一酸化還元電位は、 Ni^{II} 錯体のそれより小さな分裂を示した ($\Delta E_{1/2}(\text{Pt}^{\text{II}}) = 0.17 \text{ V}$)。この結果は、プロトン付加に伴う電子状態の変化は Ni^{II} 錯体よりも Pt^{II} 錯体の方が小さい事を示す。この原因をメタラジチオレン環の $d-\pi$ 混成に着目して考えると、 Pt^{II} 錯体の白金 $5d$ 軌道と硫黄 $3p$ 軌道はエネルギーの近接と大きな軌道重複を与えるために、 Pt^{II} 錯体の「プロトン-電子連動」に寄与する配位子の π 電子密度が Ni^{II} 錯体のそれよりも下がったと理解される。つまり、ビスピラジンジチオレン金属錯体はその「プロトン-電子連動」挙動に d ブロック元素の影響を受る。 d ブロック元素をニッケルから白金へ変更して $d-\pi$ 混成が強まると、プロトン付加による電子状態変化が小さくなるため、金属種置換が「プロトン-電子連動」を調整する有効な手立てである事が示された。

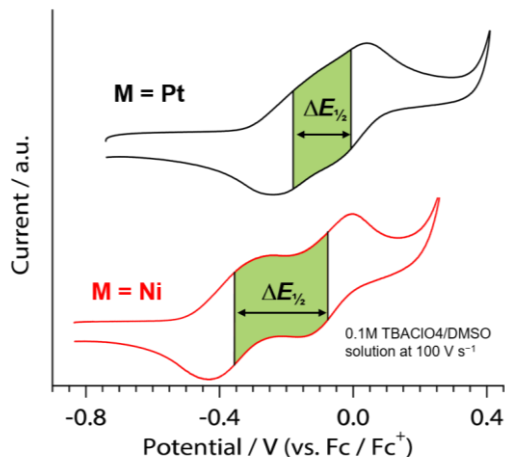


図2. 酸性条件下での Ni^{II} 錯体 (赤線) と Pt^{II} 錯体 (黒線) のサイクリックボルタモグラム

● 研究②に関して

Ni^{II} 錯体の溶液酸化によって開殻電子構造を持つビスピラジンジチオレンニッケル錯体 (Ni^{III} 錯体) のアンモニウム塩 (Ni^{III} カゴメ多孔性結晶) を合成した。図 3a に示すように、その結晶構造は Ni^{III} 錯体とアンモニウムイオンの水素結合ネットワークにより安定化され、カゴメ格子状に配置された π 積層カラム (図 3b) の間に直径 10\AA 弱の親水性細孔を有す。直流・交流伝導度測定により、 Ni^{III} カゴメ多孔性結晶は π 積層カラムに由来する半導体的な電気伝導性 ($\sigma_{298\text{ K}} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, $E_a = 0.29 \text{ eV}$) と細孔内プロトン輸送能を併せ持つ電子-プロトン混合伝導体であった。溶液プロセスにより、金属種をニッケルから鉄に置換したビスピラジンジチオレン錯体 (Fe^{III} 錯体) のアンモニウム塩 (Fe^{III} カゴメ多孔性結晶) の育成に成功した。 Fe^{III} カゴメ多孔性結晶は Ni^{III} のそれと同じ空間群の結晶構造であったが、 π 積層カラム内で分子二量化による構造乱れ (図 3b) が確認された。また、 Fe^{III} カゴメ多孔性結晶は電子絶縁体であり、細孔内プロトン輸送挙動のみが観測された。 Ni^{III} 錯体と Fe^{III} 錯体は各々開殻電子構造を持ち、そのスピン密度はメタラジチオレン環を中心に分布する。各カゴメ多孔性結晶の磁気測定の結果から、室温での磁氣的相互作用は、 Ni^{III} カゴメ多孔性結晶では常磁性的、 Fe^{III} カゴメ多孔性結晶では反強磁性的となる事がわかった。これは、カゴメ多孔性結晶における π 積層カラム内の電子的・磁氣的カップリングには d 軌道が関わり、金属種置換により電子相関の調整が可能であることを示している。

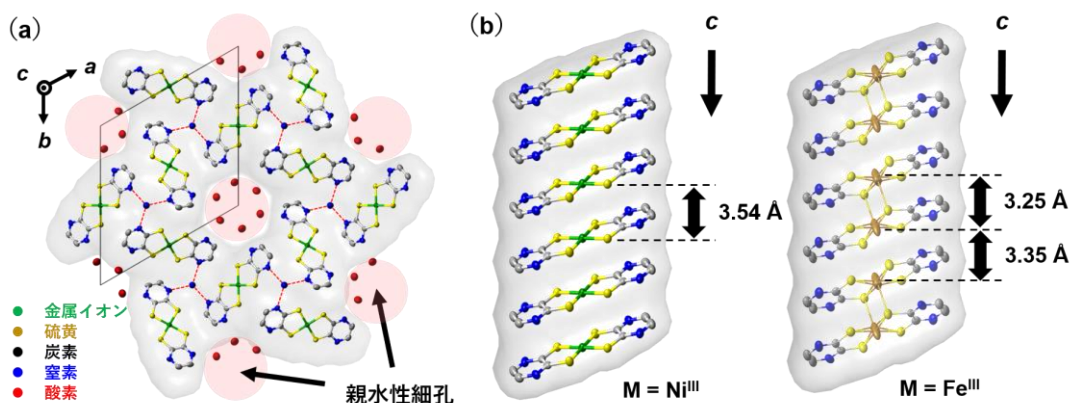


図3. カゴメ多孔性結晶の結晶構造 (a) と π 積層カラム (b)

● 研究③に関して

Ni^{III} カゴメ多孔性結晶は電子相関に d 軌道の寄与を持ち、 π 電子の「プロトン-電子連動」に d ブロック元素の寄与を持つ電子的性質を示す固体物質への展開が期待される。 Ni^{III} カゴメ多孔性結晶の細孔内壁に露出したピラジニル環の窒素をトポケミカル的にプロトン化し、 π 積層カラム内の電子的・磁氣的相互作用と連動する水素結合の構築を試みた。 Ni^{III} カゴメ多孔性結晶の単結晶試料を種々のプロトンドナー水溶液に浸漬し、細孔内壁に対するプロト

ン付加反応を分光学的測定と X 線回折測定により検証した。その結果、Ni^{II} 錯体のプロトン付加体 (Ni^{II}-H 錯体) の出現を確認したが、試料の結晶性は著しく低下し、構造-物性相関による調査を可能とする物質の単離には至らなかった。この理由としては、細孔内壁へのプロトン付加が誘起する分子間電子移動の寄与が考えられる。 π 積層カラム内で生成した Ni^{III}-H 錯体は隣接する Ni^{III} 錯体よりも半占有軌道のエネルギー準位が下がり、電子移動を誘起して不安定な Ni^{VI} 錯体を与える (図 4)。酸化的集積を経たプロトンドーピング過程では前駆体の構造安定性が課題であり、 π 積層カラムの 1 次元構造より堅牢な、 π 積層シートや共有結合性有機構造体を与える 2 次元構造をもたらす分子設計が必要と考える。

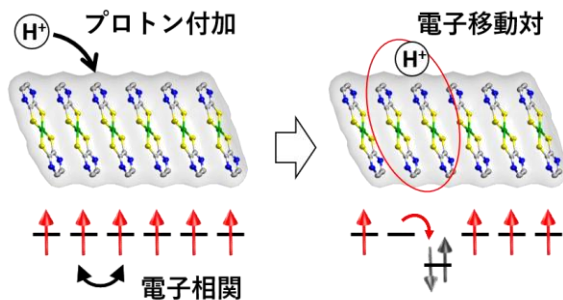


図 4. 細孔内壁のプロトン付加が誘起する π 積層カラム内の分子間電子移動

● 研究④に関して

Ni^{III} カゴメ多孔性結晶を用いたトポケミカル的アプローチ (研究③) とは逆に、まずプロトン移動が期待される水素結合型結晶へ Ni^{II} 錯体を導入し、その試料へのキャリアドーピング過程でみられる物性、化学的性質の変化を調査することで、「プロトン-電子連動」が関わる現象を探索した。そこで、ポリフェノール系骨格を持つカリックス[4]レゾルシンアレーン (CR) をプロトンドナーとして用い、Ni^{II} 錯体と混晶化した。得られた結晶は 2 次元に伸長した水素結合ネットワークがシート構造を与える層状化合物 (Ni^{II} シート結晶) であった (図 5a)。その水素結合ネットワークは CR 分子内、及び Ni^{II} 錯体-CR 分子間の水素結合が協働するリレー構造を持ち、分光学的測定によりプロトンは CR から Ni^{II} 錯体へ移動した状態である事がわかった (図 5b)。

ポリフェノール系分子である CR は光酸化を受け、キノン構造へ変化する。この CR の化学的性質を利用して、光照射による Ni^{II} シート結晶へのキャリアドーピングを試みた。予期せずして Ni^{II} シート結晶に含まれる CR 部位は高い光安定性を示し、光酸化が進行しにくいことがわかった (図 6a)。一方、CR と Pd^{II} 錯体の混晶 (Pd^{II} シート結晶) は Ni^{II} シート結晶と同形構造を持ち、プロトンは CR から Pd^{II} 錯体へ移動した状態にあるが、このシートに含まれる CR 部位は光酸化を受けた (図 6a)。CR の光物性調査から、CR は脱プロトン化に伴い σ - π^* 遷移に由来する弱い吸収が出現し、その励起状態からの発光は可視域に示された。加えて、脱プロトン化した CR に由来する固体発光スペクトルは

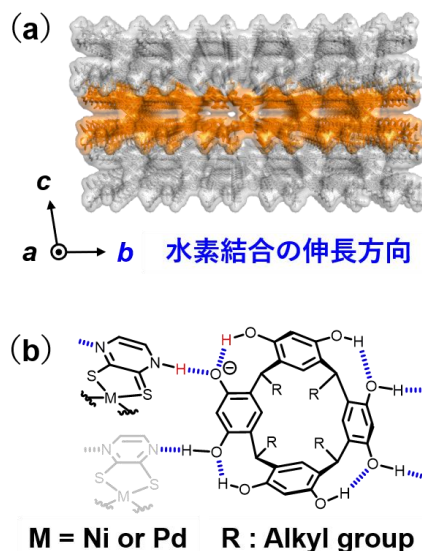


図 5. シート結晶の積層様式 (a) 錯体-CR 間リレー型水素結合のプロトン移動の模式図

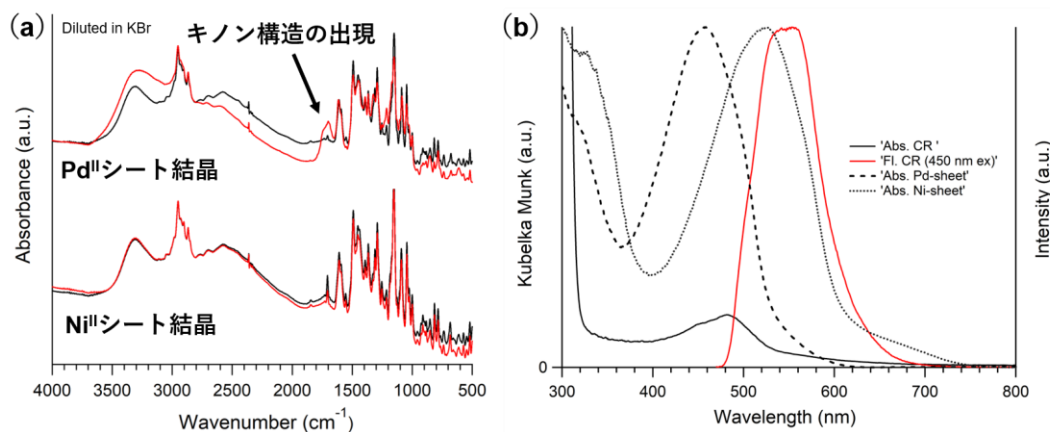


図 6. シート結晶の赤外分光スペクトル (光照射前: 黒線、17 h 光照射後: 赤線) と固体の吸収・発光スペクトル

Ni^{II} シート結晶を構成する錯体部位の MMLLCT に由来する吸収スペクトルとよく重なった (図 6b)。これらの実験結果から、シート結晶への光照射で励起された CR 部位は、吸着酸素分子と反応する過程と、水素結合を介して隣接する錯体部位への励起エネルギー移動により緩和する過程をとり、特に Ni^{II} シート結晶の光安定性の向上は、後者の過程が効率的に進行するためと理解できる。これは、シート結晶のプロトンの動きと励起エネルギー移動の協働、つまり、*d* ブロック元素の寄与する「プロトン-電子連動」が CR 部位の発光に基づくエネルギー供与能と錯体部位のメタラジチオレン環に関わる光吸収に基づくエネルギー受容能との調和に関わる可能性を示している。また本成果は、プロトン移動に関わるたんぱく質内の異方的なエネルギー移動のような、生体内エネルギー移動機構を模した固体材料の開発に寄与する可能性を示した点でも、重要な成果と考える。

本研究によって、*d*- π 混成電子系金属錯体の「プロトン-電子連動」における *d* ブロック元素の役割の 1 つが示された。また、トポケミカル的アプローチによる *d*- π 混成電子系金属錯体の「プロトン-電子連動」機能が活きる集積結晶の合成に関して、酸化的集積を経たプロトンドーピング過程には課題が残った。一方、水素結合結晶への光照射キャリアドープ過程では、プロトン移動と励起エネルギー移動の協働に関わる光安定性を見出した。これらの研究は、「プロトン-電子連動」に基づく物質開発に対して重要な設計指針を与えるものとなり、 π 電子が主役の「プロトン-電子連動」に *d* ブロック元素の役割を加えた新しい研究領域への足掛かりとなる可能性を持つ。加えて、従来から金属錯体に期待される磁性や低エネルギー光物性、レドックス触媒活性を活かした応用分野と、注目度の高い水素エネルギー分野との親和性が高まり、エネルギー問題解決や高度情報化社会に役立つ分子材料の開発が活発化する可能性を秘める。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mikihiro Hayashi, Yuki Takahashi, Yukihiro Yoshida, Kunihisa Sugimoto, Hiroshi Kitagawa	4. 巻 141
2. 論文標題 Role of d-Elements in a Proton-Electron Coupling of d- Hybridized Electron Systems	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 11686-11693
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b04937	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Horiuchi Shinnosuke, Hayashi Mikihiro, Umakoshi Keisuke	4. 巻 52
2. 論文標題 Noncovalent tailoring of coordination complexes by resorcin[4]arene-based supramolecular hosts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 6604 ~ 6618
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3dt00710c	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Mikihiro Hayashi
2. 発表標題 Crystal structures and electronic states of metal-dithiolate-resorcinarene co-assemblies driven by hydrogen-bond formations
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mikihiro Hayashi
2. 発表標題 Structures and chemical properties of oxidized forms of ferrocene-substituted dihydroquinazolinone showing self-complementary hydrogen-bond interactions
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mikihiro Hayashi
2. 発表標題 Selective d/ -electron Oxidation Behaviors of a Ferrocene Derivative Dimerized by Hydrogen Bonds
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 幹大
2. 発表標題 水素結合を有する金属錯体集積体の電子状態と物性
3. 学会等名 九州錯体化学懇談会 第259回例会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mikihiro Hayashi
2. 発表標題 Proton-Electron Coupling Behaviors Based on a d- Hybridized System
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (ICPAC Kota Kinabalu) 2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mikihiro Hayashi
2. 発表標題 Co-assembly of Metal dithiolate and Resorcinarene Offering Supramolecular Sheet Stabilized by Relay-type Hydrogen Bonds
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------