

プロトン-電子連動系／金属錯体系

1) 研究目的

キノンサイクルや OEC と呼ばれる酸素発生複合体などで見られるように、プロトンと電子の共役移動 (PCET) は生体内のエネルギー変換過程に於いて重要な役割を果たす機構である。電気化学の分野に於いても、ハイドロキノンや $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{2+}$ 錯体など多くの化合物で PCET 現象が確認されている。また、固体物性の分野に於いても、キノヒドロン錯体の高圧下における挙動はプロトンと電子の連動現象として説明がなされている。さらに最近の動向として PCET をスイッチング機能と結びつける研究が盛んに行われており、プロトン-電子共役系は外場に柔軟に応答する機能性物質の創成に大きく貢献するものと思われる。研究の目的は水素結合型分子性金属錯体に於ける プロトンと電子の連動現象の機構解明と固体物性への応用 であり、具体的にはプロトンの動的な移動 (トンネル移動) が電気伝導性、磁性、および誘電性に与える影響を明らかにすることである。上述のキノヒドロン錯体は常圧では始状態にあるが、高圧下ではプロトンと電子が移動することにより、中性ラジカル相である PET 状態に相転移することが知られている (図 1)。しかしながらキノヒドロン錯体が PET 状態に転移するには非常に高圧の条件が必要となるため、より詳細な固体物性に関する知見を得ることが出来ない。本研究は、より温和な条件で PET 状態が発現できる様な分子を探索することが first step となり、それには酸化還元電位や pKa を容易にコントロールできる金属錯体を用いることが必要となる。

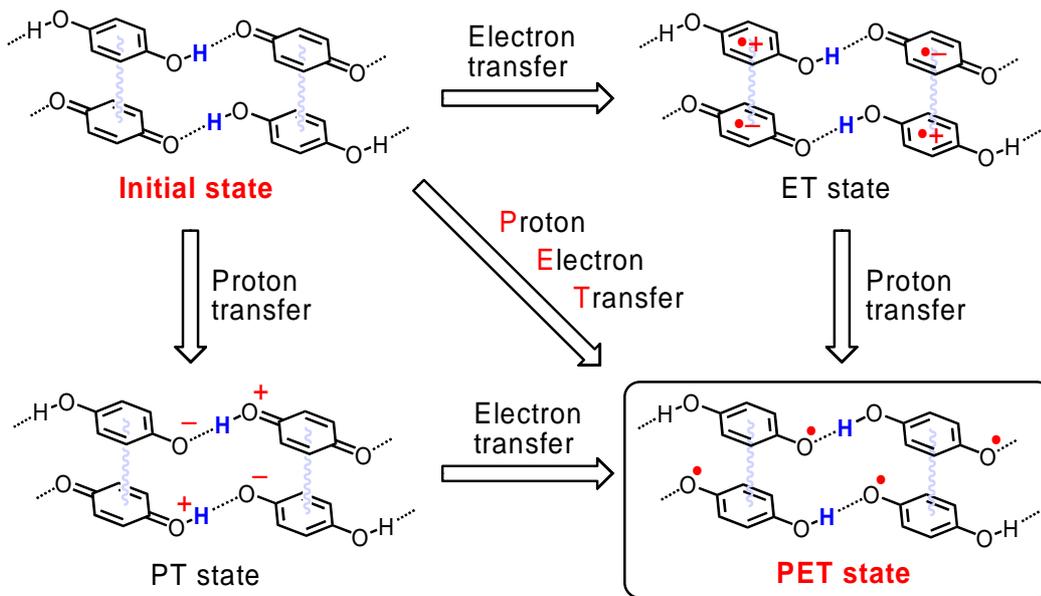
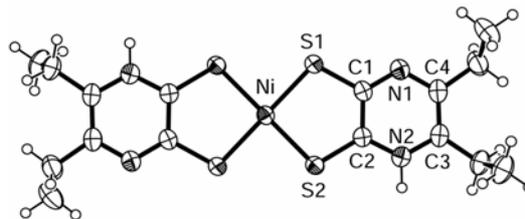
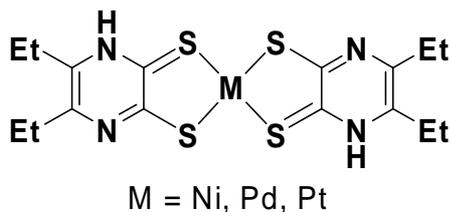


図 1 キンヒドロン錯体のプロトン-電子連動

2) 結果

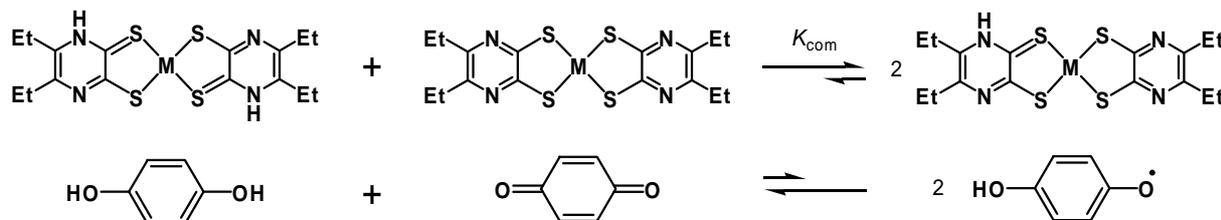
ピリジンジチオレート金属錯体を用いて、設計した分子がプロトンと電子の連動性を有しているかを分子レベルで調べた。目的の金属錯体 (Ni, Pd, Pt) を 5 段階で合成し、X 線結晶構造解析により平面四配位であることを確認した。電気化学的測定から、この分子の電子ドナー性は TTF に匹敵するものであることが分かり、優れた電子ドナーであることが分かった。また、pH 依存 CV 測定を行い、プロトンと電子が溶液中で連動性を有していることを実験的に証明した。更に特筆すべきは、キノヒドロン錯体では溶液中の平衡が原系に偏っている ($K_{\text{com}} < 1$) のに対し、得られた金属錯体は PET 状態に相当するプロトン電子移動状態に偏っている ($K_{\text{com}} > 1$) ことである。この結果は、同様の構造を有する金属錯体が、固相中での PET 状態発現に有利であることを示唆するものである (*Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7301)。



Proton and Electron Donor

Proton and Electron Acceptor

Proton and Electron Transfer state
(PET state)



o-フェニレンジアミノ金属錯体は古くから知られる化合物であるが、プロトンと電子の連動性の観点からの研究例は無い。そこで、水素結合型電荷移動錯体 (HBCT) を合成しプロトンと電子の連動性を調べた。H-tube を用いた拡散法で p-クロラニルとの HBCT 錯体の合成を行い、結晶化に成功した。構造解析の結果、NH と C=O の間に水素結合が形成された分離積層構造を有する HBCT 錯体であることが分かった。長年知られていなかった o-フェニレンジアミノ金属錯体の CT 錯体の構造が明らかとなったのは、これが初めてである。イオン化度はほぼ 1 で完全電荷移動状態であった。IR スペクトルからプロトンは金属錯体の N 上に存在しており、プロトン移動は起きていない状態であった。IR スペクトルには劇的な温度依存性は見られず、温度という外場だけではプロトン移動は起きないことが分かった。これは NH プロトンの酸性度の低さに問題があると予想される (*Synth. Met.* 2005, 153, 465)。

