

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620067

研究課題名(和文) 10000%を超える電流効率を有する高度連鎖型電子移動クロミック反応系の構築

研究課題名(英文) Electrochromic Reaction System with Extraordinary Current Efficiency over 10000%

研究代表者

河合 壯 (KAWAI, TSUYOSHI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：40221197

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学反応系において反応クーロン効率を10000%へと引き上げる新学理と分子材料系に向けて研究を行った。電気化学および科学的酸化反応によって異性化反応が進行する分子をモデルとしてその反応解明を進めるとともに、分子修飾によってその反応性を高めた。酸化反応に伴う異性化反応の反応速度を解析したところ基質濃度に依存しない完全なゼロ次反応性を示した。さらに置換基を検討することにより、陽イオンラジカルにおける異性化反応速度を増強した。得られた分子の着色体に関して定電位電解を行ったところ電気化学酸化電流を示すことなく消色することが明らかになり、10000%を超える電気化学反応クーロン効率が達成された。

研究成果の概要(英文)：Novel molecular science was conducted for achieving electrochemical Coulombic efficiency higher than 10000%. Target molecules showed electrochemical oxidative cycloreversion isomerization with ideal zero-order kinetics independent of concentration of substrate. Chemical modification supported systematic stabilization of O<sup>+</sup> component and rapid fading isomerization was observed without electrochemical current, indicating Coulombic efficiency higher than 10000%.

研究分野：機能材料科学

キーワード：エレクトロクロミズム 電流効率 電気化学反応 酸化還元電位

## 1. 研究開始当初の背景

ビオローゲンや酸化タングステン等、日本で大きく発展したエレクトロクロミック材料が旅客機、自動車や建物用スマートウインドウ材料として幅広く利用されている。空調コスト低減による省エネ効果の観点からはその着色消電力の低減が課題とされている。一方、電力を必要としないフォトクロミック材料はサングラスなどの防眩材料として利用されているが、太陽光下の定常着色状態では着色・退色両反応が同時進行するため耐久性が乏しい。これらの課題を同時に解決するためには、紫外光で着色し、電気化学反応で退色するフォトエレクトロクロミック材料が有利と考えられ、この場合にも光・電気化学反応の効率すなわち**着色光反応量子収率**と**退色クーロン効率**が課題とされる。

本申請者らはフォトクロミック分子の紫外光照射後の着色状態を電気化学反応により消色することや、その電気化学反応効率が**連鎖型電子移動**により2500%に達することを示した(*J. Amer. Chem. Soc.*, **134**, 19877, 2012)。さらに類似分子の光着色反応においてほぼ100%の光反応量子収率を達成した(*Angew. Chem. IE.*, **50**, 1565, 2011、図2)。

## 2. 研究の目的

本研究では高い感度で着色し低い消費電力で消色する革新フォトエレクトロクロミック材料の創出を目的とする。目標として100段以上の連鎖電気化学反応により10000%を超える消色電気化学クーロン効率と、精密なコンフォメーション制御による90%以上の着色光反応量子収率を室温条件下で達成可能な分子を開発する。連鎖型電子移動による100%を超える超高電気化学クーロン効率に関する報告は本申請者から1995年に報告されたのみで、極め

て高い先進性と独創性を有している。本申請では超分子構造を制御することで100段以上の連鎖型電子移動を可能にするとともに、分子のコンフォメーション制御を考慮した分子設計により90%以上の光化学反応量子収率を有する極限性能クロミック材料を創出する。本研究を通じて、超低消費電力のエレクトロクロミック・スマートウインドウが可能となり、全世界の空調消費電力の20%程度相当のエネルギー消費削減に貢献することが期待される。

## 3. 研究の方法

本研究では、1電子酸化により多数の分子が反応するメカニズムとして連鎖型電子移動メカニズムを適用する。このメカニズムでは理想的には着色状態で1電子酸化を行うと完全に着色体Cが消費され、無色状態になるまで反応は停止しないため電気化学クーロン効率は100%を大きく超える。

## 4. 研究成果

具体的には電気化学および化学的酸化反応によって異性化反応が進行するターアリーレン系分子としてチアゾール三量体骨格を有する多一チアゾール誘導体をモデルとしてその反応解明を進めるとともに、分子構造の修飾によってその開環反応性を高める研究に取り組んだ。まず、酸化反応に伴う異性化反応の反応速度を解析したところ基質濃度に依存しない完全なゼロ次反応性を示

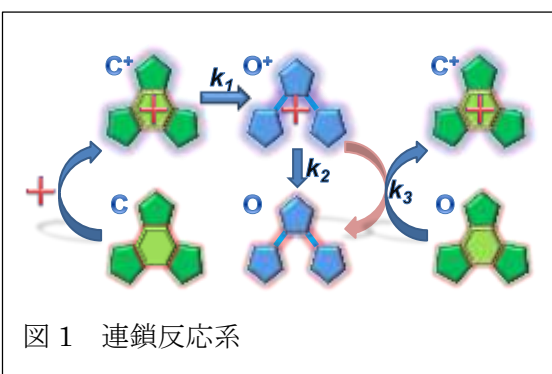


図1 連鎖反応系

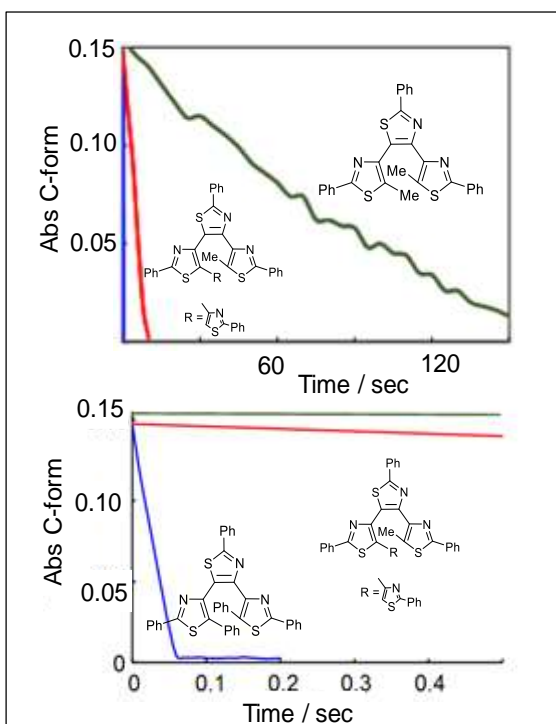


図2 ゼロ次反応性

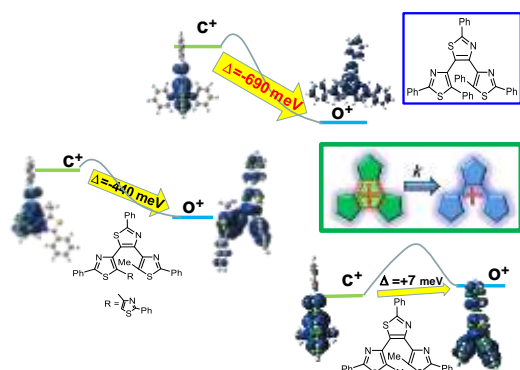


図3 ラジカル種の相対安定性

した。これは反応の律速段階が1分子反応であることを示しており、閉環体カチオンラジカル (C+) から開環体カチオンラジカル (O+) への異性化反応が律速段階であることが明らかになった。さらに溶媒効果を検討したところ、ジクロロメタン中における化学酸化反応において 2000%を超える高反応性を示した。これは酸化反応によって形成される陽イオンラジカルが連鎖的に反応を引き起こし20分子以上の異性化を引き起こすことに対応する。溶媒効果に関

して、検討したところ従来利用してきたアセトニトリルに比べて脱水が容易なジクロロメタンを利用することで連鎖活性種である陽イオンラジカルの安定性が向上することが明らかになった。これらのことから、分子修飾によってC+からO+へ異性化速度を高めることができれば、反応を大きく加速できることが明らかになった。そこで、置換基としてチアゾール基やフェニル基などの芳香族ユニットを導入した。その結果、陽イオンラジカルにおける異性化反応速度を増強することに成功した。これらの置換基により選択的にO+状態を安定化することに成功したと理解される。この理解については量子化学計算によって確認された。得られた分子の着色体に関して定電位電解を行ったところ電気化学酸化電流を示すことなく消色することが明らかになった。このため通電電気量と反応分子量の比のから10000%を超える電気化学反応クーロン効率が達成されたと結論された。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① J. P. Calupitan, T. Nakashima, Y. Hashimoto, T. Kawai, "Fast and Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of a p-Extended Photochromic Terarylenes", *Chemistry, A European Journal*, 22, 印刷中 (2016)、査読有り
- ② T. Nakashima, K. Imamura, K. Yamamoto, Y. Kimura, S. Katao, Y. Hashimoto, T. Kawai, "Synthesis, Structure, and Properties of a, b-Linked Oligothiazoles with Controlled Sequence", *Chemistry, A European Journal*, 20, 13722-13729, (2014) 査読有り

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河合 壯 (TSUYOSHI, Kawai)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学  
学研究科・教授

研究者番号：40221197