

無機化学研究室

研究ハイライト

(1) 電気化学による水溶液中における高分子鎖の凝集状態制御

高分子と水とを混合させた溶液の透明度は水中に分散している高分子鎖の凝集状態に大きく依存する。例えば、液体のりが透明なのは高分子が完全に水に溶けているため、牛乳が白いのはタンパク質が水と相分離しているためだ。本研究では、電気刺激を使って高分子を水と相溶または相分離させるシステムを構築した。

我々はポリアリルアミン-アリルウレア共重合体 (PAU) とヘキサシアノ鉄錯体 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$) を混合すると、鉄錯体が4価の還元状態 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) の場合は強い静電引力により PAU 鎖が凝集し相分離する一方、3価の酸化状態 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) の場合は PAU が相溶することを見出した。PAU 存在下、この鉄錯体を電気化学的に酸化および還元すると PAU 水溶液がそれぞれ透明および混濁状態に可逆に切り替わる様子が観察された (図1)。

本研究は電気化学的手法によって高分子水溶液の濁度を目視で観察可能な程度に制御した初めての例だ。濁度の切り替えには乾電池1本分の電圧があれば十分で、低電圧で動作可能なスマートウィンドウへの応用も期待される。

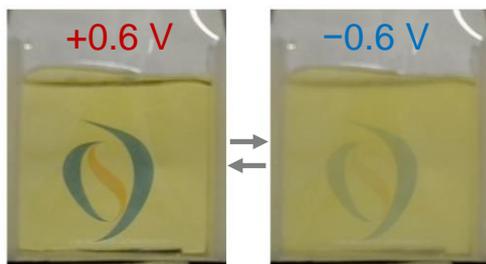


図1 PAU および $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ の混合水溶液の濁度が電圧によって可逆に変化する様子¹⁾

1. *Macromol. Rapid. Commun.*, 2300124 (2023).

(2) 電気化学ペルチェ効果に対するホスト-ゲスト化学の効果と Onsager の相反定理²⁾

熱化学電池の逆反応に電気化学ペルチェ効果 (Electrochemical Peltier Effect, EPE) がある。EPE では、外部電流の印加に伴って熱の出入りが生じ、ペルチェ素子などと同様に電子冷却が可能である。EPE 効果はこれまでも多数の報告があるものの、ホスト-ゲスト化学などの酸化還元に応答する分子技術を用いた例は無かった。

我々は I^-/I_3^- を用いた EPE 素子を作成し、引加電流や時間を制御して測定システムを構築した。この EPE 測定システムに $\alpha\text{-CD}$ を導入したところ、冷却効率が向上した。 I^-/I_3^- を用いた熱化学電池 (図2左上) では外部電流の印加に伴って陽極で I_3^- への酸化反応が生じ、それにより発熱する。一方陰極では I_3^- が3つの I^- へと還元され、吸熱が生じる。ここに $\alpha\text{-CD}$ を加えると、陽極では生じた I_3^- が $\alpha\text{-CD}$ に補足されることにより余計に発熱し、逆に陰極側では還元により消費された I_3^- が平衡的に $\alpha\text{-CD}$ から脱離する際に余分の吸熱が生じるためと何が得られる (図2右上)。

ペルチェ係数の増加率 (図2下) は1.7倍で、 $\alpha\text{-CD}$ を添加した際の熱化学電池のゼーベック係数の向上率と同じであった。よってホスト-ゲスト化学を用いた EPE についても Onsager の相反定理が成り立つことがわかった。

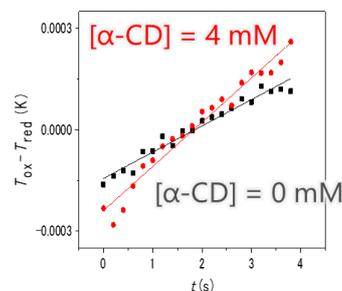
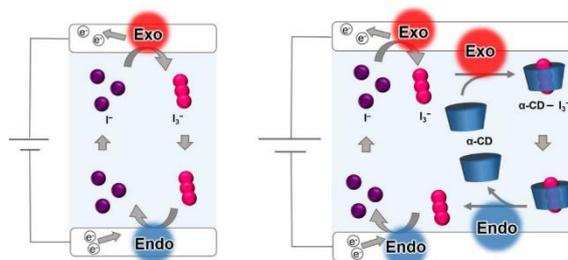


図2 I^-/I_3^- (左上) およびそれに $\alpha\text{-CD}$ を添加した (右上) EPE セルの模式図。(下) EPE 効果

2. *Research Square*, DOI: 10.21203/rs.3.rs-654324/v1

(3) ジシラン架橋 D-A-D 分子の合成研究

フェノチアジン (D: ドナー基) とチエノピラジン (A: アクセプター基) から構成されるジシラン架橋 D-A-D 分子について報告した。アクセプター部位としてベンゾチアジアゾールまたはチエノピラジン基、ドナー部分としてフェノチ

アジン、9,9-ジメチル-9,10-ジヒドロアクリジンまたはフェノキサジン基を含む一連の拡張オクタメチルテトラシランを調製した。金属錯体触媒を用いた手法で合成を行い、収率 20~50%程度で純粋な形で単離することができた。構造は各種分光分析法、最終的には、単結晶 X 線回折にて決定し、分子内に σ - π 相互作用、分子間に CH- π 相互作用が見られた。これらの化合物の光学特性と励起状態は、紫外・可視吸収分光法と発光分光法、および DFT および TD-DFT 計算によって調査されました。蛍光の長波長シフトは溶

媒極性の増加とともに観察され、これは発光が分子内電荷移動励起状態(ICT)に関与していることを示した。これらの化合物は、紫外線励起により固体状態で 400 ~ 650 nm の範囲の蛍光を示した。一部の分子は、力学的刺激により結晶状態からアモルファスに変化すると同時に発光が長波長シフトした (メカノクロミック発光)。また、アモルファス状態から結晶状態へは加熱 (熱的刺激) や有機溶媒の暴露により可逆的に元の状態に戻ることが分かった (サーモクロミック発光、ベリポクロミック発光)。

INORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) Electrochemical control of the aggregation state of polymer chain in water¹⁾

The transparency of the mixed solution of polymer in water greatly depends on the aggregation state of the polymer chains. For example, liquid glue is transparent because the polymer is completely miscible with water, while milk is white because the protein is phase-separated from water. In this research, we built a system which can control the phase behavior of polymer chains in water by electric stimuli.

The turbidimetry of the mixed solution of poly(allylamine-co-allylurea) (PAU) and iron hexacyanide complex ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$) revealed that the PAU chains are aggregated and phase-separated from water when the iron complex is at the tetravalent reduced state because of the strong electrostatic attraction, while the PAU chains are completely miscible in water when the iron complex is at the trivalent oxidized state. The PAU solution can switch its turbidity in response to the electrochemical redox reaction of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (Figure 1).

This study is the first demonstration of controlling the turbidity of a polymer solution at macroscale by electrochemical method. This device only requires a voltage of a single battery for switching the turbidity and can potentially be applied into a low-voltage powered smart window.

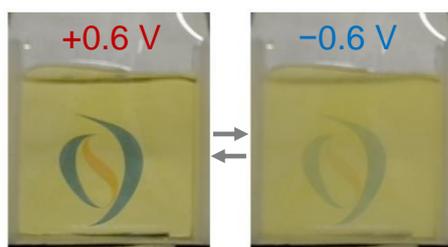


Figure 1. Reversible switching of the turbidity of the mixed solution of PAU and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$.¹⁾

1. *Macromol.Rapid. Commun.*, 2300124 (2023).

(2) Host-guest chemistry for electrochemical Peltier effect and Onsager's reciprocal theory²⁾

The electrochemical Peltier effect (EPE) is an inverted reaction of the thermochemical battery. In EPE, heat transfer occurs according to the application of an external current, and as a result, enables electronic

cooling similar to Peltier devices. Although there have been many reports on the EPE effect, no examples have been reported using redox-responsive molecular techniques such as host-guest chemistry.

We developed an EPE device using I^-/I_3^- and constructed a measurement system by tuning the current and time of applied current. In a thermocell using I^-/I_3^- (upper left in Fig. 2), an oxidation reaction to I_3^- occurs at the anode upon the application of an external current, which generates heat. On the other hand, at the cathode, I_3^- is reduced to three I^- anions, resulting in endothermy. When $\alpha\text{-CD}$ is added to the cathode, extra heat is generated at the anode because the generated I_3^- is captured by $\alpha\text{-CD}$, while at the cathode side, extra endothermic heat is generated when I_3^- consumed by the reduction reaction and is desorbed from $\alpha\text{-CD}$ (upper right of Fig. 2).

The increase in the Peltier coefficient (bottom of Fig. 2) was 1.7-fold, which is the same as the increase in the Seebeck coefficient of the thermocell when $\alpha\text{-CD}$ is added. This shows that Onsager's reciprocal theory can be found in the redox-induced host-guest chemistry.

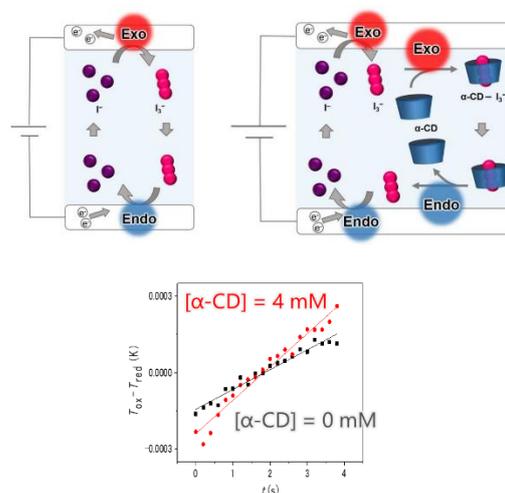


Figure 2 Scheme of I^-/I_3^- (upper left) and $\alpha\text{-CD}$ -added (upper right) EPE cells. (bottom) Result of EPE measurement.

2. *Research Square*, DOI: 10.21203/rs.3.rs-654324/v1

(3) Synthesis of disilane-bridged D-A-D molecules

We reported on disilane-bridged D-A-D molecule composed of phenothiazine (D: donor group) and thienopyrazine (A: acceptor group). Herein, a series of s-p extended octamethyltetrasilanes comprising

benzothiadiazole or thienopyrazine groups as acceptor fragments and phenothiazine, 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine or phenoxazine groups as donor moieties has been prepared, and their optical properties have been studied as an extension of our work. The structures were determined by single-crystal X-ray analysis. The s-p interactions in the molecules and CH-s interactions in the crystal packing were observed in the crystal. The optical properties and excited state of these compounds were investigated by absorption and emission

spectroscopies, as well as DFT and TD-DFT calculations. Among them, bathochromic shifts in fluorescence were observed with increasing solvent polarity, which indicates the emission involves the intramolecular charge transfer excited state. These compounds exhibited fluorescence in the solid state with maximum wavelengths centered in the range of 400 and 650 nm upon excitation of UV lamp. Some compounds showed reversible luminescent properties under mechanical stimuli and thermal/ or vapor exposure stimuli.

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) Hiroto Miyabe, Mizuha Ujita, Masaki Nishio, Toyotaka Nakae, Tsukasa Usuki, Minako Ikeya, Chika Nishimoto, Suguru Ito, Mineyuki Hattori, Satoshi Takeya, Shigenobu Hayashi, Daisuke Saito, Masako Kato, Hiroshi Nishihara, Teppei Yamada, Yoshinori Yamanoi, “A Series of D–A–D Structured Disilane-Bridged Triads: Structure and Stimuli-Responsive Luminescence Studies”, *J Org. Chem.*, vol.87, No.14, pp.8928-8938, (2022).
- 2) Yuto Yoshida, Teppei Yamada, Yuan Jing, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu, and Masaaki Sadakiyo, “Super Mg²⁺ Conductivity around 10⁻³ S cm⁻¹ Observed in a Porous Metal–Organic Framework”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.144, No.19, pp.8669-8675, (2022).
- 3) Takuya Nankawa, Yurina Sekine, Teppei Yamada, “Ion-Selective Adsorption of Lead by a Two-Dimensional Terbium Oxalate Framework”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol.95, No.5, pp.825-829, (2022).

2. 解説・総説

- 1) Hongyao Zhou, Hirotaka Inoue, Mizuha Ujita, Teppei Yamada, “Advancement of Electrochemical Thermoelectric Conversion with Molecular Technology”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol.62, No.2, e202213449, (2022).

3. 著書

- 1) 周泓遥, 山田 鉄兵, 「柔粘性イオン結晶への非対称性の導入によるダイナミクスの制御」, *The Chemical Times*, 265, 3, pp. 8-9 (2022).

4. その他

-