

■原 著■ 2018 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

## 拡張ビオローゲンの還元で生じるラジカルに関する ESR 分光研究

中川優香<sup>1</sup> 鈴木健太郎<sup>1,2</sup> 菅原 正<sup>1,2</sup> 平野弘樹<sup>1</sup> 高橋広奈<sup>2,3</sup> 河合明雄<sup>1,2,4</sup>

### Electron Spin Resonance Spectroscopy on Expanded Viologen Based Free Radicals Created by a Reduction Reaction

Yuka Nakagawa<sup>1</sup>, Kentaro Suzuki<sup>1,2</sup>, Tadashi Sugawara<sup>1,2</sup>,  
Hiroki Hirano<sup>1</sup>, Hirona Takahashi<sup>2,3</sup> and Akio Kawai<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan

<sup>2</sup> Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science, Kita-ku, Okayama City, Okayama 700-0005, Japan

<sup>4</sup> To whom correspondence should be addressed. E-mail: akawai@kanagawa-u.ac.jp

**Abstract:** Electronic state properties of one-electron reduced expanded viologen compounds were investigated to develop organic molecular wires with high electro-conductivity, which are useful for constructing nano-scale electronic devices. To identify better materials than the well-studied dimethyl viologen, a prototype molecular wire component, expanded viologen compounds with internal phenyl or biphenyl groups were newly focused on. To understand the electrochemical stability of the expanded viologens, their one-electron reduced species, which are cation radicals of the expanded viologens, were studied by ESR spectroscopy and quantum chemical calculation. The optimized one-electron-reduced cation radical shows a nearly planar structure of a benzene and two pyridine rings. Calculated hyperfine coupling constants indicate that  $\pi$ -electrons are expanded over the three rings. Zn-reduced expanded phenyl viologen solution shows a green color and its absorption spectrum gives a clear electronic band appearing in the visible wavelength region. This visible absorption band was attributed to the electronic transition of the singly occupied electron in the free radical of the one-electron-reduced expanded phenyl viologen. This assignment was confirmed by ESR measurements of the solution yielding a partially broadened spectrum. The hyperfine structure of the spectrum was examined on the basis of quantum chemical calculation results.

**Keywords:** expanded viologen, one-electron reduction, free radical, ESR, molecular wire

## 序論

電子受容性化合物として知られビオローゲンは、電気伝導システムをナノサイズで構築することを目指したナノテクノロジーで用いる電導物質として期待されている。とくに、金ナノ粒子間の電気伝導を担う有機分子ワイヤーとしての利用に興味もたれ、ビオローゲン型ネットワークの還元によりネットワークのコンダクタンスが増大することが見出されている<sup>1-3)</sup>。このような分子ワイヤーでは、電気伝導の際に分子中に電子が流れるため、過渡的に1電子

還元ラジカルが生じることになる。このラジカルの反応性が高いと、化学的に安定なワイヤーを構築しにくい。ビオローゲンは、電子受容しやすい点が優れているが、生じるラジカルが不安定であることが問題となっている。

一方、ビオローゲンに芳香環を導入して $\pi$ 共役が拡張したビオローゲン（拡張ビオローゲン）は、1電子還元ラジカルが安定になる可能性があり、分子ワイヤーに用いる代替物質として期待されている。

本共同研究では、いくつかの拡張ピオローゲンについて合成を行い、拡張ピオローゲンから生じる1電子還元ラジカルについて、吸収スペクトルやESRスペクトル測定、および量子化学計算による電子状態の評価を行った。その解析結果に基づいて、電子状態の理解やラジカル安定性に関する議論を行った。これらの成果をもとに、優れた電子受容能をもち、かつ安定なラジカルを生じる拡張ピオローゲンの開発を目指す。

## 材料と方法

### 拡張ピオローゲンの合成

ピオローゲンは、4,4'-ビピリジン骨格を持つため、各ピリジニウム環に由来した二段階の酸化還元反応が起こる化合物である。ピオローゲンの一電子還元体であるラジカルカチオン体は、電界還元などの方法により得ることが一般的であるが、ピオローゲンに関しては、ジカチオン体とキノジイミン体を混合させ、ラジカルカチオン体を得る Comproportionation 反応 (均化反応) も知られている<sup>4)</sup>。これは以下の図1に示したスキームで表される反応である。



図1. 均化反応によるラジカル2分子生成。

この反応をピオローゲンに対して用いる場合、ひとつ問題点がある。この反応では、ピオローゲンの二電子還元体であるキノジイミン体を用いるが、この合成は容易ではない。一方で、ピオローゲン骨格内部に芳香環を導入し、ピオローゲン骨格内部の $\pi$ 共役を拡張した化合物の場合は、ピオローゲン骨格が安定化することで、キノジイミン体の生成が容易になると考えた。そこで本研究では、安定なキノジイミン体を生じる拡張ピオローゲンを見出すため、4,4'-ビピリジン骨格の2つのピリジン間にベンゼン環やビフェニル環を導入した内部拡張フェニルピオローゲン化合物を合成した。以下にその詳細を述べる。

はじめに1,4-ジ(4-ピリジル)ベンゼンとブromoアルカンをDMF中で反応させ、ピオローゲンの臭化物塩を合成した。アルキル基としては、*n*-メチル、*n*-プロピルおよび*n*-オクチルを用いた。これらに対し、対イオンをヘキサフルオロリン酸塩に交換し、有機溶媒への溶解度を向上させた。反応スキームを以下の図2に記す。

同様の合成は、ベンゼン環の代わりにビフェニル環を用いた場合についても行った。これにより、合わせて6種類の内部拡張フェニルピオローゲン化合物を合成した。

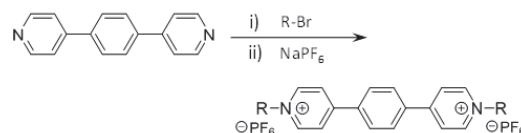


図2. 内部拡張フェニルピオローゲンの合成スキーム。

## 結果と討論

### 拡張ピオローゲンからのラジカル生成

ベンゼン環あるいはビフェニル環を導入した内部拡張フェニルピオローゲンが得られたので、これらを還元することでラジカル生成を試みた。本研究では、Znを用いた比較的簡便な還元法により、溶液中でラジカル生成を行った。反応機構の詳細は明らかではないが、*N*-オクチルの場合について、以下に想定した反応スキーム (図3) を記す。

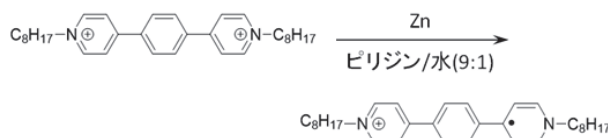


図3. 亜鉛による拡張フェニルピオローゲンの1電子還元とラジカル生成。

この還元法では内部拡張フェニルピオローゲンの溶解度が比較的高いピリジン/水(9:1)の混合溶媒を用いた。この*N*-オクチル内部拡張フェニルピオローゲン (図3参照) の溶液にAr雰囲気下で亜鉛を加えたところ、溶液が無色から紫色へ変化した。この溶液の紫外可視吸収スペクトルを図4に示す。

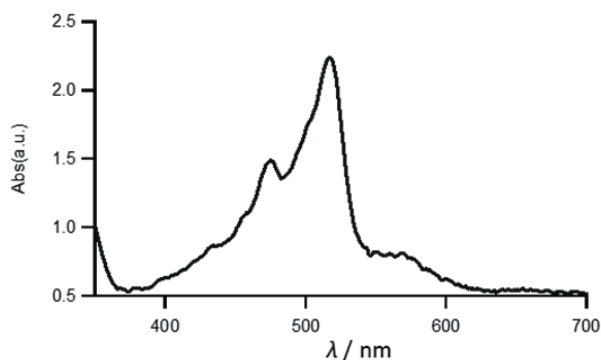


図4. ピリジン/水(9:1)混合溶媒中の*N*-オクチル内部拡張フェニルピオローゲンに対する亜鉛添加で得られた溶液の吸収スペクトル。

反応前の*N*-オクチル内部拡張フェニルピオローゲンは、紫外線波長領域から高エネルギー側にしか光吸収がない。従って、この緑色を示す化学種は1電子還元を受けたラジカルすなわち、*N*-オクチル内部拡張フェニルピオローゲンカチオンラジカルである可能性が高い。この溶液の緑色呈色は、Ar置換し

た溶液中であれば一日以上消えないため、安定なラジカルであることが示唆される。

この反応では、亜鉛を加えて数時間後に、亜鉛表面に青色結晶が析出した。この生成物はキノジイミン体と考えられ、1電子還元されたラジカルは、*N*-オクチル内部拡張フェニルビオローゲンおよびそのキノジイミン体との均化反応 (図1) で起こることが示唆される。詳細については、青色結晶の分析が必要である。

### 拡張ビオローゲンラジカルの電子状態

内部拡張フェニルビオローゲンカチオンラジカルの電子状態に関する知見を得るために、最も単純な分子として *N*-メチル内部拡張フェニルビオローゲンについて密度汎関数法による量子化学計算を行った。図5は、計算ソフト Gaussian 2016 を用い B3LYP/631Gd の理論レベルで構造最適化計算を行った結果で、*N*-メチル内部拡張フェニルビオローゲンカチオンラジカルの構造を示す。この計算結果によれば、2つのピリジン環と1つのベンゼン環は、ほぼ同一平面上にあるが、わずかに 10.5° 程度互いにねじれた構造をとっていることが分かった。一方、ラジカル前駆体である *N*-メチル内部拡張フェニルビオローゲンについても、同様の量子化学計算を行った。これによれば、3つの環は同一平面上にある構造が最適化構造で、ラジカル前駆体ではπ共役性が若干高いことが示唆される。

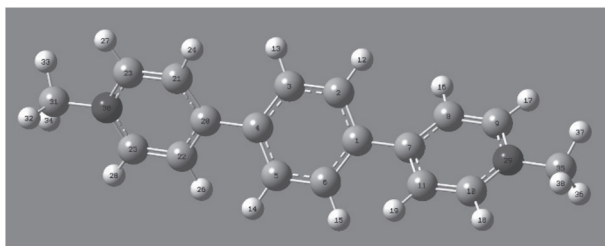


図5. 量子化学計算 (B3LYP/631Gd 理論レベル) で得られた *N*-オクチル内部拡張フェニルビオローゲンカチオンラジカルの最適化構造。

本研究では、Zn による還元でラジカルが生じることを示すため、生成物の ESR 計測を行う。そのため、量子化学計算で得られた最適化構造のラジカルが示す超微細構造定数を、表1にまとめた。

表1をみると、3つの環のプロトンが示す超微細構造定数は、-0.62、-0.89、-1.75 Gauss と、-1 Gauss 程度であることがわかる。McConnell の式によれば、ベンゼン環やピリジン環の水素の超微細構造定数は、各水素の結合している炭素原子が示すスピン密度に比例する。従って、3つの環の超微細構

表1. 量子化学計算で得られた *N*-メチル拡張フェニルビオローゲンの超微細構造定数

原子数、原子	超微細構造定数 / Gauss
Phenyl	
4, H	-0.89
Pyridine	
4, H	-0.62
4, H	-1.75
2, N	2.80
Methyl	
2, H	5.88
4, H	1.54

造定数が -1 Gauss 程度と同じような値であったことから、ラジカルにおける不対電子は、3つの芳香環に広がっていると解釈できる。このようなπ電子が非局在化した電子状態を持つことから、内部拡張フェニルビオローゲンカチオンラジカルは化学的な安定性が高いと期待できる。実際、亜鉛による還元反応で生じた緑色を呈する生成物は1日以上長い寿命を示したため、量子化学計算で示された非局在化した電子状態の描像と合致する。

### 拡張ビオローゲンラジカルの ESR 分光

最後に、亜鉛による還元で得られた生成物の溶液に対し、ESR 測定を行った。この実験では、生じるであろうラジカルの ESR スペクトルがなるべく単純になるように、*N*-アルキル置換基をメチルとした *N*-メチル内部拡張フェニルビオローゲンを試料とした。この分子を Ar 雰囲気下でピリジン/水 (9:1) の混合溶媒に溶解させ、ESR 計測用の試料管内で Zn を添加することでラジカル生成させた。試料管は密閉した状態とし、酸素の混入を防いだ。この条件下では、ラジカルは1日以上寿命があり、室温で通常の ESR 測定が可能であった。

図6に、観測された ESR スペクトル、および量子化学計算からシミュレーションした *N*-メチル内部拡張フェニルビオローゲンカチオンラジカルの ESR スペクトルを示した。後者では、スペクトル形状を実測に近づけるため、線幅を 0.22 Gauss としている。観測されたスペクトルは超微細構造線が明瞭には分離しておらず、全体的にブロードニングを起こしている。量子化学計算で得られた超微細構造定数によれば、ESR スペクトルはおおよそ 30 Gauss に渡って現れることになるが、実測では 20 Gauss 程度にしか広がっていない。この原因として、ラジカル分子の動的な過程が関わっていると考えられる。1つは、未反応の内部拡張フェニルビオローゲンがラジカル

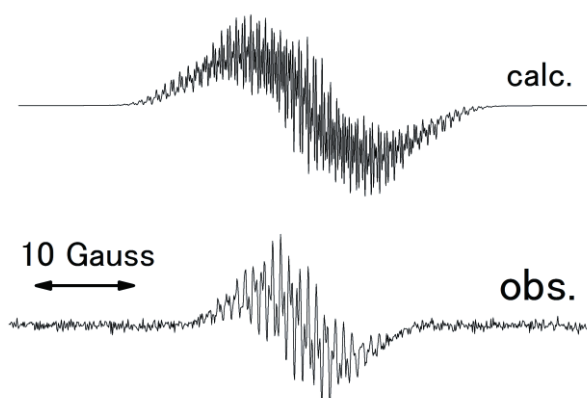


図 6. *N*-メチル内部拡張フェニルビオローゲンカチオンラジカルの ESR スペクトル. (上) 量子化学計算で得た最適化構造が示す超微細構造定数に基づくシミュレーション, (下) ピリジン/水 (9:1) 混合溶媒中の 298 K における実測スペクトル.

との間で以下の図 7 のスキームで表される電子移動反応を起こすことに起因する。このような現象では、不対電子の感じる核スピン状態が電子移動速度と同じ速度で変化し、超微細構造が不明瞭になるスペクトル先鋭化が起こる可能性がある<sup>5)</sup>。しかしながら、この機構では実測のような超微細構造が部分的に残ることを説明できない。もう 1 つの可能性は、3 つの芳香環の間のねじれ振動で、いくつかの超微細構造線が線幅交代とよばれるブロードニングを起こすことである<sup>6)</sup>。量子化学計算で得られた 3 つの環のねじれ角はおよそ  $10^\circ$  であり、室温の熱運動でねじれ角のことなる配座異性体の間を相互変換することが十分考えられる。実測のスペクトルには、これら 2 つの動的な過程に依存したスペクトル形状のひずみが現れているものと推察される。これらの動的過程の影響は、試料濃度および観測温度を下げることで回避できると考えられ、今後の詳細な研究により、超微細構造定数の決定が可能と考えている。



図 7. 内部拡張フェニルビオローゲン間の不対電子移動過程.

## おわりに

今回の研究では、*N*-メチル内部拡張フェニルビオローゲンの 1 電子還元でカチオンラジカルが生じることを、可視部の吸収スペクトルや ESR 信号から実証し、さらにはカチオンラジカルの寿命が脱酸素条件下の室温溶液中で 1 日以上あることを示した。このことは、*N*-メチル内部拡張フェニルビオローゲンの 1 電子還元ラジカルが化学的に安定であることを示唆する。本研究の目的は内部拡張フェニルビオローゲンを分子ワイヤーとして用いる際に必要な電子状態や安定性に関する知見を得ることであった。その観点からすると、電気伝導過程で生じる可能性のあるカチオンラジカルが比較的安定であることは、内部拡張フェニルビオローゲンの新しい分子ワイヤー素材としての可能性が高いことを示したと考えている。

## 謝辞

本研究は、2018 年度総合理学研究所の共同研究助成 (RIIS201803) によって行なわれた。

## 文献

- 1) Taniguchi M, Tsutsuji M, Mogi R, Sugawara T, Yoshizawa T and Kawai T (2011) Giant single-molecule conductance response to frontier molecular orbital phase differences. *J. Am. Chem. Soc.* **133**: 11426-11428.
- 2) Sugawara T, Minamoto M, Matsushita MM, Nickels P and Komiyama S (2008) Cotunneling current affected by spin-polarized wire molecules in networked gold nanoparticles. *Phys. Rev.* **B77**: 235316-235323.
- 3) Nickels P, Matsushita MM, Minamoto M, Komiyama S and Sugawara T (2008) Controlling co-tunneling currents in nanoparticle networks using spin-polarized wire molecules. *Small* **4**: 471-475.
- 4) Monk PMS (1998) *The Viologens*. John Wiley & Sons, Chichester.
- 5) Grampp G, Kattnig D and Mladenova D (2006) ESR-spectroscopy in ionic liquids: Dynamic linebroadening effects caused by electron exchange reactions within the methylviologene redox couple. *Spectrochimica Acta Part A* **63**: 821-825.
- 6) Atherton NM (1993) *Principles of Electron Spin Resonance*. Ellis Horwood Limited, Chichester.