ビオロゲン集合体の光還元発色

七澤 真人*

1. はじめに

4,4'-ビピリジンの窒素をハロゲン化アルキルで4級化したビピリジニウム塩はビオロゲンと呼ばれ、一電子還元により青紫色のラジカルカチオンとなり、さらに還元を受け黄色のキノノイド構造となる。第一酸化還元電位は他の有機化合物にくらべ低く、還元系は自動酸化性を有し、酸化還元指示薬や除草剤として広く利用され、近年では太陽エネルギーを化学エネルギーに変換する電子伝達体として興味をもたれている。

ビオロゲンの電気化学反応による可逆的な色の変化はエレクトロクロミズムとして良く知られており、表示素子としての応用研究がなされている。一電子還元は光化学反応によっても進行し、励起されたジカチオンが電子を引き抜きラジカルカチオンとなるが、水溶液中では逆電子移動が大きく、閃光光分解スケールで消失する。アルコールのような電子供与体がある媒体中では、光反応により着色種が観測でき、この場合二電子還元へのエネルギー準位が高いためビラジカルは生成しない(Scheme 1)¹⁾。一電子還元により生成したラジカルカチオンは二つのピリジニウム環の π 共役系により安定化しているが自動酸化性を有し、着色種を保存するためには無酸素下に保つ必要がある。

ビオロゲンをある種の高分子中に分散したフィルムを光照射した場合、還元により生成したラジカルカチオンの逆電子移動は固相中では抑えられ、また気体の拡散が律速である空気酸化

Scheme 1

平成 13.3.28 受理

Photoreductive Coloration of Viologen Assembly

Masato NANASAWA

* 山梨大学工学部

山梨県甲府市武田 4-3-11 (〒 400-8511)

Scheme 2

も制御できることから、着色種の保存、消去が可能となる²⁾。

本稿ではビオロゲンの固相での光還元反応による可逆的な色の変化を述べ、その色相、分散系におけるマトリックスの影響等について紹介する³⁾。ビオロゲンは4,4'-ビピリジニウム塩の慣用名であるが2,2'-ビピリジニウム塩や、ビキノリニウム塩にも同様な光還元能を有するので⁴⁾、それらについても記述する。ビオロゲン類の構造式と略号をScheme 2に示した。

2. 溶液中での光還元反応

水溶液中でのビオロゲンの光化学反応については、Ebbesenらによりくわしく検討され⁵⁾、337 nm のレーザーパルス照射により、 $k=10^8 \text{ s}^{-1}$ のオーダーでハロゲンアニオンよりの電子移動反応が起こり、ラジカルカチオンが生成する。この場合、逆電子移動のスケールは $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ で着色種の存在は肉眼では観測できない。反応系にアルコールのような電子供与体が存在する場合、酸化電位の高いハロゲンラジカル ($E_0: \text{Cl}=2.6$; $\text{Br}=2.0 \text{ V vs SCE}$) により供与体は酸化される(式2)。またビオロゲンラジカルカチオンは系中の酸素により酸化され、酸

〔氏名〕 ななさわ まさと

〔現職〕 山梨大学工学部教授

〔趣味〕 囲碁, ソフトテニス

〔経歴〕 1968 年山梨大学大学院工学研究科修士課程修了, 同年山梨大学工学部助手, 1993 年 2 月より現職

素はスーパーオキシド (O_2^-) となる (式3)。通常, O_2^- は不均化により消失するが, 系に反応性物質が存在すると酸化反応が起こる。ピオロゲンの除草機構は未だ解明されていないが, O_2^- が関与していると考えられている⁶⁾。

Ledwith らはアルコール中でのメチルピオロゲンの光化学反応はアルコールが還元剤となり青紫のピオロゲンラジカルカチオンが生成すると報告している⁷⁾。その後, EDTA, エタノールアミン類, $K_4\text{FeCN}_6$ 等種々の電子供与体が検討されているが, イオン化ポテンシャル (Ip) の異なる有機溶剤中での光還元反応は, 還元量は Ip と相関しないことから, ハロゲンよりの電子移動が光還元の律速段階であることが予想される。

3. 固体マトリックス中での光還元

ピオロゲンを主鎖, または側鎖に有する高分子や⁸⁾, 高分子に分散した系での光還元による発色過程が検討されている²⁾。共重合型高分子フィルムは脆く, 光応答性が小さい。水溶性高分子に分散したフィルムは高分子水溶液よりキャストし透明なフィルムが調整されている。図-1 に N,N'-ジプロピル 4,4'-ビピリジニウム塩をポリビニルピロリゾン (PVP) に分散したフィルムの紫外線照射後の吸収スペクトルと退色過程のスペクトル変化を示した。605 nm 附近の吸収はピオロゲンラジカルカチオン単量体に起因するもので, エレクトロクロミズムで見られる 560 nm の二量体の吸収は小さい。

ピオロゲンの N-置換基, 対イオンの種, マトリックスに用いた高分子, および PVP フィルム中の水分量による発色量 (発色感度) の大きさは以下の順となる。

Fig. 1 Bleaching of the absorption spectrum of PVP film containing propylviologen after developed by light. Numbers in the diagram denote the bleaching time at 25°C.

* N,N'-Substitution

Dibenzyl > Benzyl-Propyl > Dipropyl

* Polymer matrix

Poly (N-vinylpyrrolidone) > Poly (dimethylacrylamide) > Poly (vinyl alcohol) > Poly (acrylamide)

* Relative humidity (相対湿度)

84% < 58% < 30%

* Counter anion

$\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{BF}_4^-$

N-置換基の違いは水溶液中で測定したピオロゲンの酸化還元電位と相関し, 第一酸化還元電位が高いもののほど発色量が多い。光還元にあらずマトリックスの影響は非プロトン性からプロトン性の媒体になるほど還元量が減少する。また還元量是对アニオンのイオン化ポテンシャルによる電子供与性の順と一致せず, 非プロトン性極性溶剤中での求核置換反応の起こり易さの順となる⁹⁾。これらのことから, ピオロゲンの非プロトン性媒体中での光還元反応は, 溶媒和されない裸の対アニオンが電子供与に関与していることを示唆している。

式 (1) の逆電子移動とハロゲンラジカルの酸化反応は固体マトリックス中では分子運動が抑制されるため, その速度は遅くなる。またピオロゲンラジカルカチオンの空気酸化は固相では酸素の拡散が律速となり, 着色種の寿命は高分子の酸素透過率に依存し, その半減期が数日に及ぶものもある。ピオロゲンをセルロース紙に分散した系や¹⁰⁾, PVA に N-メチルピロリゾン (NMP) を添加した系での光還元はドナー性の二級アルコールあるいは NMP より直接電子移動が起こっていると報告している¹¹⁾。ハロゲンラジカルの最大吸収波長がピオロゲンの吸収と重なるため, 固相でのハロゲンラジカル生成の確認はむずかしい¹²⁾。媒体のイオン化ポテンシャル (Ip) と還元量は相関しないことから, ハロゲンよりの電子移動が光還元の律速段階で, その後のハロゲンラジカルと媒体との酸化反応と逆電子移動反応が競争反応となることが予想される。ピオロゲンの光還元は水溶液中では閃光分解スケールで可逆的な電子移動反応であるが, 有機溶剤, あるいはポリマー中での定常光による還元は媒体が犠牲試薬 (sacrificial donor) として消費され, 非可逆過程となる。

4. ピオロゲンラジカルカチオンの吸収波長

ピオロゲンラジカルカチオンの吸収はビピリジニウム骨格, N-置換基の違いにより近赤外領域にまで吸収を広げることができる。表-1 に代表的なビピリジニウム塩の PVP マトリックス中での UV 照射後のラジカルカチオンの最大吸収波長を示した。ジカチオンの長波長吸収波帯はピリジン環を拡張しても赤色シフトは小さく, キノリウム塩の λ_{max} は 320 nm 程度でフィルムは無色である。しかし, ビリジニウム環を共役系で延長すると赤色シフトは大きくなり, 化合物 No. 6 のフィルムは黄色を帯びている (λ_{max} : 365 nm)。これらの PVP フィルムは非プロトン性マトリックス下で活性化されているため, 紫外線照射により容易に光還元が起こり, 発色感度は酸化還元電位の高

Table 1 Absorption maxima of viologens

No.	Viologen ^a			Absorption maxima	
	Structure ^{a)}	R ₁	R ₂	Dication nm/H ₂ O	Radical cation ^{b)} nm/PVP
1	4,4'-Bipy	none	Alkyl	260	400,605
2			Tolyl	337	445,600,650
3			1-Naphthyl	277	390,441,646
4			2-Biphenyl	291	418,585,642
5		-(CH=CH)-	Benzyl	324	524,716,796
6		-(CH=CH) ₂ -	Benzyl	365	631,944
7	2,2'-Bipy	-CH ₂ CH ₂ -	H		800
8			Me		730
9			-CONMe		870
10			-OEt		680
11		-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H		none
12	1,10-Phe	-CH ₂ CH ₂ -			440
13	4,4'-Biqu		Benzyl	326	533,970
14	5,5'-Biqu		Benzyl	321	533
15	6,6'-Biqu		Benzyl	327	483

a) Abbreviations are denoted in Scheme 2; b) absorption developed by near-UV.

Fig. 2 Typical visible absorption spectra developed by light for PVP films.

いビオロゲンほど大きい。しかしフェナントロリン塩 (No. 12) のように高すぎると室内光で還元反応が起こり着色する。

通常のビオロゲンラジカルカチオンの吸収波長は 400 nm と 600 nm にあり青色を示す。4 級化窒素で隔たれた N-アリール置換基もビピリジニウム環中のラジカルの共鳴に寄与し、フィルムは緑色となる。しかしアリール基をトリルからナフチル基に共鳴を拡大してもシフトは見られない。嵩高いナフチル基が隣り合ったピリジニウム環とねじれた構造になっていることが予想され、長波長シフトには二つの環の平面性を保つことが必要である。2,2'-ジピリジニウム塩 (Nos. 7-11) や、キノリニウム塩 (Nos. 12-14) も同様に平面構造を保つほど、長波長側の吸収となる¹³⁾。

二つのピリジン環をエチレン鎖で連結した系での二重結合当りのシフト量はシアニン系色素 (100 nm/ π -bond) の値より大きい。ビオロゲン (No. 1) の 400 nm の吸収は 230 nm, 605 nm の吸収においては 340 nm (170 nm/ π) シフトし、共役系ピリジニウムカチオン中でのラジカルの非局在化が大きいこと

Fig. 3 Model for dimerization of viologens included in γ -cyclodextrin.

を示している (図-2)¹⁴⁾。

表にはビオロゲンラジカルカチオンの単量体の吸収を示したが、二量化したラジカルカチオンの吸収は低波長側にあり、たとえば化合物 1 の場合は 600 nm の吸収帯は 520 nm に青色シフトする。N-置換基を長鎖アルキル基したビオロゲンは水溶液中でミセル構造になりやすく二量体の生成量は増える¹⁵⁾。また二量化はビオロゲンをシクロファンタイプにしたり、アルキル鎖をシクロデキストリン中に封じ込めることにより可能となる。この場合径の小さい α -、 β -シクロデキストリンでは一本の N-アルキル鎖しか環にはいらないので、立体障害により二量化が抑制されるが、径の大きい γ -体では図-3 のように二量化が促進される¹⁶⁾。

5. ビオロゲン集合体のフォトクロミズム

ビオロゲンの光還元は水溶液中でのナノスケールでの可逆的な電子移動反応を除いて、有機溶剤、高分子媒体が犠牲試薬となりビオロゲンラジカルカチオンが生成している。ビオロゲン

Fig. 4 Possible molecular arrangement of layered arylviologen having alkylbenzene sulfonate anions

Table 2 Phase transition temperature for arylviologens

Alkyl chain in counter anion	Phase transition temperature ^{a)} (°C)	
	Cry → Sm-A	Sm-A → Dec
n-C ₁₀ H ₂₁	205	285
n-C ₁₃ H ₂₇	190	280
n-C ₁₅ H ₃₁	168	290

a) Cry : crystal, Sm-A : smectic-A, Dec : decomposed.

の結晶状態（集合体）では可逆的な色の変化（フォトクロミズム）を示す。

N-置換基を長鎖のアルキル基にしたビオロゲンを Langmuir Blodgett 法や溶融法によりビオロゲンフィルムを作成できるが、透明なフィルムが得にくく、またビオロゲンが高融点を有するため融解前に分解が起こりやすい¹⁷⁾。対アニオンを長鎖アルキルベンゼンスルホン酸にイオン交換したビオロゲンの融点は比較的低く、溶融法により透明なフィルムが作成できる¹⁸⁾。この場合、炭素数を C₁₀-C₁₅ のアルキル鎖としたアリールビオロゲンは液晶性があり、スメチック A 相を示す¹⁹⁾。X 線回折結果よりの結晶状態の模式図を図-4 に示した。長鎖のアルキル鎖の配向によりビピリジニウムジカチオンとスルホネートイオンが層をなし安定化している。フィルムは UV 照射により光還元が起こり緑色に変化する。光感度は PVP マトリックスに分散した系より低いが、660 nm 付近の吸収を有するモ

Table 3 Effect of chain length of R on photoreduction and thermal bleaching behavior of arylviologen assembly

Film no.	R ^{a)}	Abs. increase induced by light		Half life ^{b)} min at 70°C
		570 nm	660 nm	
1	n-C ₆ H ₁₃	0.487	0.429	6.5
2	n-C ₈ H ₁₇	0.503	0.430	5.6
3	n-C ₁₀ H ₂₁	0.543	0.411	5.1
4	n-C ₁₃ H ₂₇	0.569	0.381	4.0
		0.560 ^{c)}	0.376 ^{c)}	

a) Carbon chain in alkylbenzenesulfonate anion; b) at 570 nm; c) values after 10 cycles of irradiation and subsequent thermal bleaching.

ノメリックなアリールビオロゲンラジカルカチオンとなる。興味あることに、異方性を示すフィルムの吸収波長は 570 nm と二量化した吸収帯となる。アルキル鎖の配向により隣り合ったラジカルカチオンの二量化が起こりやすいことを示している。空気を遮断した結晶格子内でのラジカルカチオンは安定であるが、加熱により逆電子移動が起こり消色する²⁰⁾。表-3 にガラスサンドイッチフィルムの発色量と 70°C における着色体の半減期を示した。室温では着色状態は数か月オーダーで保たれるが、120°C では数分以内で消色し、その速度はアルキル鎖の配向により準安定状態となっている二量体のものが多い。表-3, No. 4 に示したよう、ビオロゲンの結晶状態での光還元による発色、熱反応による消色過程は可逆的で繰り返し使用が可能となり、フォトヒートモードでのフォトクロミズム物質となる。

6. おわりに

光により可逆的に色が変化するフォトクロミック化合物は調光材、光記録材、光機能制御材料としての利用が進められており、とくにレーザー技術の進歩にともなって、光子モードでの記録、記憶材料への研究が積極的に行われ、すでに実用化の域に達した物質が見いだされている。本稿で述べたビオロゲンもその酸化還元機構を利用して、光エネルギー貯蔵の電荷媒体としての応用が試みられている。有機媒体中での光還元発色は犠牲試薬を消費するため、孤立した系での繰り返し利用は限定される。また、結晶（集合）状態での光還元は可逆的で、熱反応により逆電子移動が可能であるが、高分子分散系にくらべ量子収率が低い。ビオロゲンの電気化学的な発色挙動は良く検討されており、フォトエレクトロクロミズムを利用した調光材料への展開が期待される。

文 献

- 1) E. M. Kosower and J. L. Cotler : *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5524 (1964).
- 2) H. Kamogawa, T. Masui, and M. Nanasawa : *Chem. Lett.*, **1980**, 1145 ; H. Kamogawa, K. Kikusima, and M.

- Nanasawa : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 393 (1989).
- 3) 2000 年度の Viologen の key word search (Knowledge Worker, 丸善) では, 113 件中光還元発色に関連する文献は 18 件であった.
- 4) M. Nanasawa : "Organic Photochromic and Thermochromic. Compounds", Chapter 9, J. C. Crano and R. Gugliemmettie, Eds., Plenum Press, New York, (1998).
- 5) T. W. Ebbesen and G. Ferraudl : *J. Phys. Chem.*, **87**, 3717 (1983).
- 6) E. J. Nanni, C. T. Angelis, J. Dickson, and D. T. Sawyer : *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4268 (1981).
- 7) D. R. Prasad and M. Z. Hoffman : *J. Phys. Chem.*, **88**, 5660 (1984).
- 8) H. Kamogawa, H. Mizuno, H. Todo, and M. Nanasawa : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3149 (1979) ; M. Furue, S. Yamanaka, L. Phat, and S. Nazakura : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 65 (1981).
- 9) 水溶液中での光還元も同様なハロゲンの順となるが, この場合 CT 錯体の形成が関与している. Ref. 5)
- 10) M. Kaneko and A. Yamada : *Makromol. Chem.*, **182**, 1111. (1981).
- 11) B. Otani, M. Ye, H. Miyadzu, S. Nishimoto, and T. Kagiya : *J. Photchem. Photobiol., A*, **56**, 359 (1991).
- 12) T. W. Ebbesen, G. Levey, and L. K. Pttersen : *Nature*, **298**, 545 (1982).
- 13) M. Nanasawa, T. Tomoda, and M. Hirai : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **344**, 163 (2000).
- 14) M. Nanasawa, M. Miwa, M. Hirai, and T. Kuwabara : *J. Org. Chem.*, **65**, 593 (2000).
- 15) P. M. S. Monk, N. M. Hodgkinson, and S. A. Ramzan : *Dyes. Pigm.*, **43**, 207 (1999).
- 16) C. Lee, Y. M. Lee, K. G. Kim, and S. J. Jeon : *J. Electroanal. Chem.*, **416**, 139 (1996).
- 17) L. A. Vermouen and M. E. Thompson : *Nature*, **358**, 656 (1992).
- 18) H. Kamogawa and T. Ono : *Chem. Mater.*, **1991**, 1020.
- 19) Y. Haramoto, M. Yin, Y. Matsukawa, and M. Nanasawa : *Liq. Cryst.*, **19**, 319 (1995).
- 20) M. Nanasawa, Y. Matsukawa, J. J. Jin, and Y. Haramoto : *J. Photchem. Photobiol., A*, **109**, 35 (1997).