

# 酸化還元に伴う構造変化を示すルテニウム錯体とその構造変化の制御について

濱口 智彦<sup>1)</sup>・安藤 功<sup>1)</sup>

(平成26年 5月31日受理)

## Control of Electrochemically Induced Linkage Isomerization in Mercaptopyridine-ruthenium Complexes

Tomohiko HAMAGUCHI<sup>1)</sup> and Isao ANDO<sup>1)</sup>

(Received May 31, 2014)

### Abstract

Recent studies of the electrochemically induced linkage isomerization of mercaptopyridine-ruthenium complexes are summarized in this review. A background is mentioned in section 1. The linkage isomerization of the mercaptopyridine-ruthenium complexes is discussed based on the electrochemical study and the effect of ligands on the isomerization is also shown in section 2. Conclusions and perspective are described in section 3.

Key Words: ruthenium complex; 2-pyridinethiol; linkage isomerization; electrochemistry

### 1. 序論

ルテニウム錯体は、光学特性や酸化還元特性を利用した機能性分子のモデル錯体として幅広く研究されている。前者の例としては太陽電池の色素増感剤としての利用<sup>1-2)</sup>が、後者の利用としては水の酸化還元触媒<sup>3-4)</sup>への応用が挙げられる。

酸化還元反応そのものに関する興味深い研究として、佐野らによるペンタアンミン-ジメチルスルホキシド-ルテニウム錯体が挙げられる<sup>5)</sup>。この錯体は単離状態ではルテニウムの形式酸化数は二価であり、ジメチルスルホキシド（以下、dmsO）は硫黄原子で配位している（Fig. 1 (a)）。この錯体の中心金属を酸化してルテニウムの形式酸化数を三価にした場合、Ru-dmsO結合は硫黄配位から酸素配位へと変化する（Fig. 1 (b)）。これはHSAB則（Hard and Soft Acids and Bases principle）によって説明される。すなわち、ルテニウムの二価と三価を比較した場合、前者は比較的柔らかい酸、後者は比較的硬い酸であり、また配位原子である硫黄と酸素

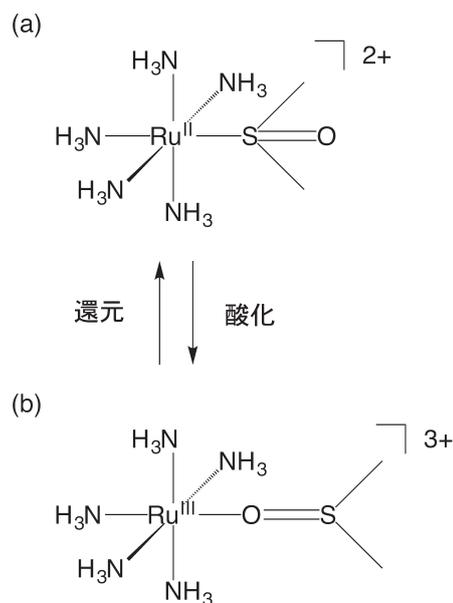


Figure 1. ペンタアンミン-ジメチルスルホキシド-ルテニウム錯体とその酸化還元に伴う構造変化

1) 福岡大学理学部化学科, 〒814-0180 福岡県福岡市城南区七隈8-19-1

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

を比較すると前者は比較的柔らかい塩基、後者は比較的硬い塩基である。従って、単離状態では Ru(II) と硫黄で結合していたのが、金属中心の酸化に伴って Ru(III) と酸素で結合するように構造変化する。

このような酸化還元に伴う構造変化を示す錯体<sup>6-9</sup>は、わずかに一分子が情報記録素子としてふるまう“分子メモリ”<sup>10-11</sup>のモデル錯体として広く研究されている。分子メモリとしては、先に述べたように一種類の外部刺激により可逆に物性を変化させることで情報を記録するものが一般的である。しかし仮に第一の外部刺激による物性の変化を、第二の外部刺激によりコントロール出来れば、情報の保護が可能な分子メモリを実現できる。この概念を Fig. 2 に示す。フロッピーディスクの絵は分子メモリを模式的に表し、そこに書かれた数字は二進法に基づく情報を示す。0 と 1 は刺激 A により書き換えができ、0' と 1' は書き換えができない。書き込まれた 0 と 1 という情報は刺激 B を使い 0' と 1' に変更することで刺激 A の書き込みから保護できる。このような機構は分子メモリにとって有用と考えられるが、報告例は少ない<sup>12</sup>。

本論文では、このような分子メモリの開発を目指して著者らがこれまでに報告して来た、酸塩基の添加によって制御が可能である酸化還元に伴う構造変化を示すルテニウム錯体と、その関連する錯体について報告する。

## 2. ピリジンチオールを配位子とするルテニウム錯体の構造変化

### 2-1. 2-ピリジンチオール錯体とその構造変化反応<sup>13</sup>

dmsO に代わる構造変化の鍵となる配位子として、2-ピリジンチオール（以下、2-pySH）を用いた。この配位子は配位可能な原子として窒素と硫黄を有している。窒素原子と硫黄原子を比べると、窒素原子の方が相対的に硬く、硫黄原子の方が相対的に柔らかいことから、dmsO と同様に硬さの異なる二種類の配位可能原子を有している。一方、2-pySH の dmsO とは異なる特徴として、配位可能原子にプロトンの脱着が可能である。

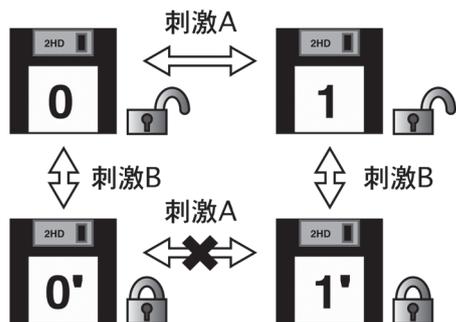
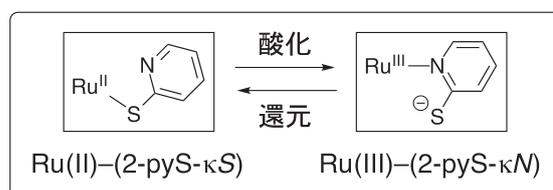


Figure 2. 保護機構を持つ分子メモリの概念図

この配位子が単座でルテニウムに配位した錯体について考える。まず、配位子が窒素で配位した場合と、硫黄で配位した場合の二種類の錯体があり得る。また、それぞれの錯体に対し、ルテニウムに配位していない (= 非配位の) 配位原子にプロトンが付加及び脱離した二つの状態が考えられる。(以下、酸性条件下におく事により非配位の配位原子にプロトンが付加した状態をプロトン体、塩基性条件下におく事により非配位の配位原子からプロトンが脱離した状態を脱プロトン体と呼ぶ。) さらに、ルテニウムの形式酸化数が二価の場合と三価の二種類の場合がある。このように可能性としては複数の化学種が存在し得るが、この錯体の脱プロトン体においては、Fig. 3 (a) に示したようにルテニウムの形式酸化数が二価の場合には 2-pySH のプロトンが外れた 2-ピリジンチオラート（以下 2-pyS）が硫黄原子で配位した Ru(II)-(2-pyS-κS) 状態を、ルテニウムの形式酸化数が三価の場合には 2-pyS が窒素原子で配位した Ru(III)-(2-pyS-κN) 状態をとると考えられる。つまり、金属中心の酸化還元に伴う構造変化を発現可能であると考えられる。一方でプロトン体では、配位可能原子による金属への配位がプロトンにより妨げられるので、構造変化が抑制されると考えられる (Fig. 3 (b)). つまり、酸化還元による構造変化を酸塩基の添加によって制御できると考えられる。

このような背景の元に錯体 [Ru(bpy)<sub>2</sub>(py)(2-pySH)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (bpy : 2,2'-ビピリジン, py : ピリジン) (以下、錯体 1) を合成した。各種測定により、ルテニウムの形式酸化数は二価である事、固体状態並びにアセトニトリル溶液中においてプロトンが付加している事、溶液状態では一当量の塩基によってプロトンが脱

#### (a) 脱プロトン体



#### (b) プロトン体

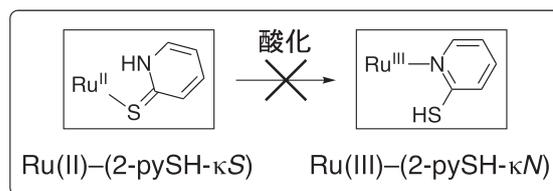


Figure 3. 2-pySH を配位子として有するルテニウム錯体の、プロトン脱着に由来する二つの状態における構造変化及びその抑制

離する事、この脱プロトン体は過剰の酸を作用させる事によりプロトン体に戻る事、が分かっている。プロトン体における XPS 測定や脱プロトン体における単結晶 X 線構造解析 (Fig. 4) の結果より、プロトン体及び脱プロトン体いずれの状態でも 2-pySH 及び 2-pyS は硫黄原子のみで配位していた。また、この配位構造は HSAB 則に矛盾しない。

この錯体の酸化還元に伴う構造変化について検討を行うために電気化学的挙動について調べた。その結果を Fig. 5 に示す。なお、本原稿で示すボルタモグラムでは初期電位で 3 分間保持してから掃引する事で、ルテニウムの形式酸化数が三価の場合の電気化学的挙動について検討している。まず、プロトン体の挙動であるが、Fig. 5 (a) に示したように可逆な一対の酸化還元波 ( $E_{1/2} = 0.47 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$ ) のみを示している。これは Ru(III/II)-(2-pySH- $\kappa\text{S}$ ) に伴う酸化還元波と考えられ、構造変化は起きていない事を示す。一方、塩基存在下で測定した脱プロトン体の場合には、擬可逆波 ( $E_{pa} = 0.04 \text{ V}$ ,  $E_{pc} = -0.03$ ) が一対と還元波 ( $E_{pc} = -1.07 \text{ V}$ ) が一つ観測された (Fig. 5 (b))。擬可逆波において還元ピーク電流が酸化ピーク電流よりも小さい事から、酸化されて生成した Ru(III) 状態の一部が Ru(III)-(2-pyS- $\kappa\text{S}$ ) 状態とは異なる化学種に変化し、これが  $-1.07 \text{ V}$  付近で還元されていると考えられる。つまり、擬可逆波は Ru(III/II)-(2-pyS- $\kappa\text{S}$ ) と、還元波は Ru(III/II)-(2-pyS- $\kappa\text{N}$ ) と帰属され、酸化還元に伴う構造変化の発現が確認できる。さらにこの構造変化を示す塩基性条件の溶液に対し、錯体に対して過剰の酸を添加すると (Fig. 5 (c)), Fig. 5 (a) のような可逆なボルタモグラムを示す事から、過剰の酸添加によって錯体をプロトン体にした場合には再び構造変化が発現しない事が確認できた。

まとめると、錯体 **1** は、(A) 脱プロトン体では配位原子の異なる Ru(II)-(2-pyS- $\kappa\text{S}$ ) と Ru(III)-(2-pyS- $\kappa\text{N}$ )

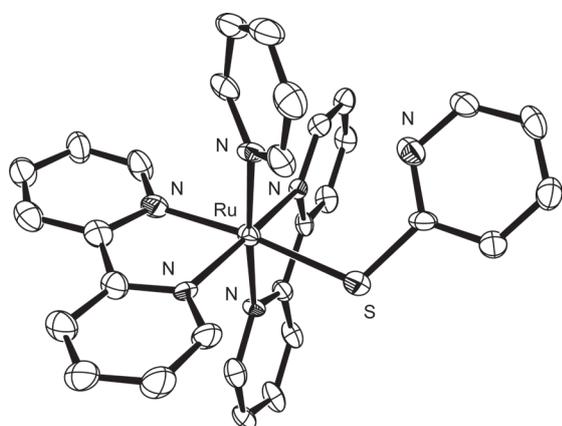


Figure 4. 錯体 **1** の脱プロトン体におけるカチオン部の ORTEP 図

の二つの状態を酸化還元によって切り替える事ができ、(B) プロトン体では Ru(II)-(2-pySH- $\kappa\text{S}$ ) 状態から Ru(III)-(2-pySH- $\kappa\text{N}$ ) 状態にできない、(C) プロトン体と脱プロトン体は酸塩基の添加によって交互に切り替え可能である、ことが明らかになった。

錯体 **1** において、脱プロトンにおける Ru(II)-(2-pyS- $\kappa\text{S}$ ) 状態と Ru(III)-(2-pyS- $\kappa\text{N}$ ) 状態の可視紫外吸収スペクトルを測定した結果、両者はお互いに異なる吸収を与えた。Ru-S 結合状態が "0" という情報を、Ru-N 結合状態が "1" という情報を持つと定義すれば、原理的には電位という刺激によって分子構造を変化させることにより情報を記録し、その情報は吸収スペクトルという手段によって分子からの読み出しが可能となる。さらに、錯体 **1** は酸の添加によって酸化還元に伴う構造変化が阻害されるので、記録された情報は電位という記録刺激に対して安定に保持される。

## 2-2. 配位子が構造変化に与える影響

構造変化をより詳細に検討するため、(A) ピリジンチオールの構造的要因の検討、(B) ルテニウム中心の電子密度の影響の二点について検討を行った。

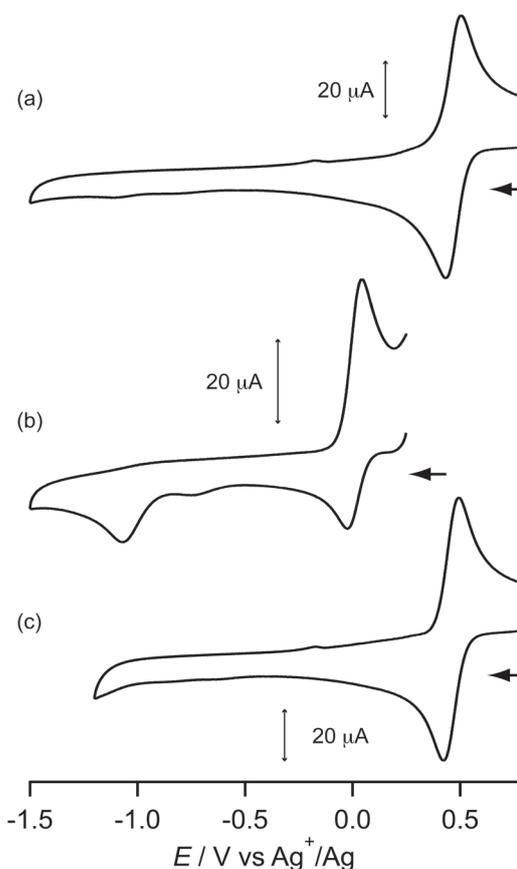


Figure 5. 錯体 **1** のサイクリックボルタモグラム ((a): アセトニトリル溶液中; (b): 一当量の  $\text{Et}_3\text{N}$  添加時; (c): (b) に過剰の  $\text{CF}_3\text{COOH}$  添加時)

2-2-1. ピリジンチオール配位子の構造的要因について<sup>14</sup>

2-pySH においては二種類の配位原子が *ortho* の位置関係にあり, 一方で4-ピリジンチオール (4-pySH) においては *para* の位置関係にある. この違いが構造変化に影響を与えるか調査するため, 4-pySH を導入した [Ru(bpy)<sub>2</sub>(py)(4-pySH)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (以下, 錯体 2) を合成し, その電気化学的挙動について錯体 1 と同様な測定を行った.

その結果, Fig. 6 に示すように, 錯体 2 はプロトン体 / 脱プロトン体の両方の場合において可逆な一対の酸化還元波のみを示した. これは, 錯体 2 はプロトン体の場合はもちろんの事, 脱プロトン体であっても酸化還元に伴う構造変化を示さないことを示している. 錯体の脱プロトン体において配位原子が変化する事を考えた場合, Fig. 7 に示すように錯体 1 ではわずかに配位子が回転すれば良いのに対して, 錯体 2 では配位子は大きく回転する必要がある. この構造変化の大きさの違いにより, 錯体 2 では構造変化をしなかったと考えられる. つまり, 構造変化を起こすためには, 配位可能原子を金属近傍に配置する必要があることが明らかになった.

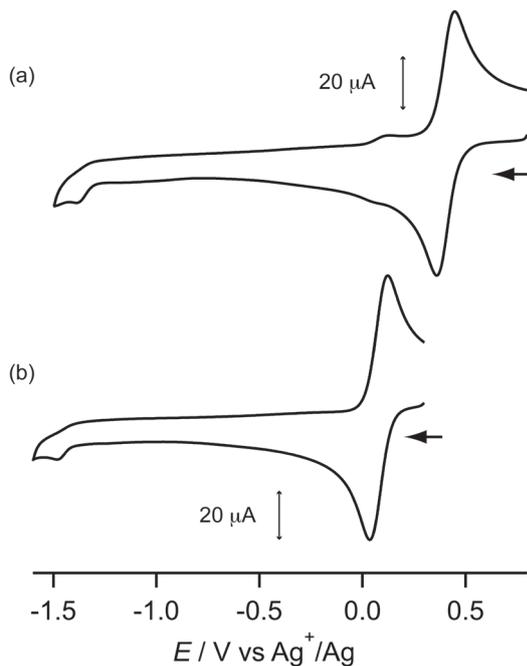


Figure 6. 錯体 2 のサイクリックボルタモグラム ((a): アセトニトリル溶液中 ; (b): 一当量の Et<sub>3</sub>N 添加時)

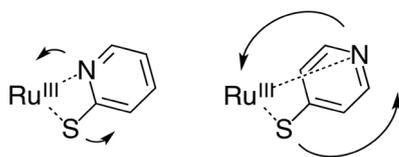


Figure 7. 2-pySH 及び 4-pySH が配位した錯体の脱プロトン体における配位原子の変化に伴う配位子の動き

2-2-2. ルテニウム中心の電子密度の影響について<sup>15</sup>

前節で述べたように, 錯体 1 が酸化還元によって構造変化する要因は, 金属の酸化還元によって金属中心の硬さ / 柔らかさが変化する事にある. 金属中心の硬さ / 柔らかさは金属中心の電子密度に依存する事から, 配位子の電子供与性 / 吸引性の影響も大きいと考えられる. そこで, 配位子によるルテニウム中心の電子密度への影響と, それに由来する構造変化への影響について検討を行った.

新たに検討を行った錯体は 4-アミノピリジン (apy) を配位子にもつ [Ru(bpy)<sub>2</sub>(apy)(2-pySH)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (錯体 3) と, イソニコチンアミド (ina) を配位子に持つ [Ru(bpy)<sub>2</sub>(ina)(2-pySH)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (錯体 4) である. apy, py, ina のプロトン体における pK<sub>a</sub> はそれぞれ 9.17, 5.17, 3.61 であるため, py を基準とすると apy はより電子供与性, ina はより電子吸引性である. 実際に Ru(III/II)-(2-pySH-κS) の酸化還元電位を比較すると, 錯体 4 (0.46 V vs Ag<sup>+</sup>/Ag) > 錯体 1 (0.45 V) > 錯体 3 (0.36 V) となっていることから, 金属中心の電子密度としては錯体 4 が一番小さく, 逆に錯体 3 が一番大きいと考えられる.

錯体 3, 4 における酸化還元に伴う構造変化について検討したところ, Fig. 8 に示すように錯体 3 は構造変

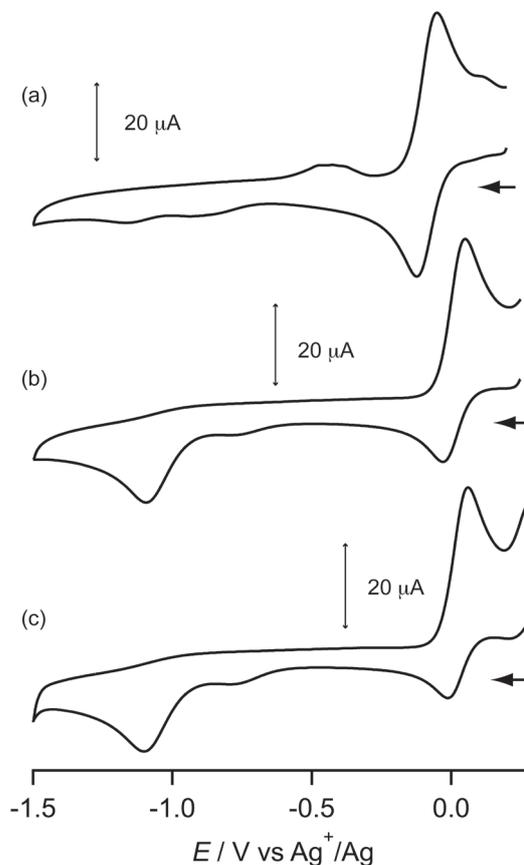


Figure 8. 一当量の Et<sub>3</sub>N 添加時におけるサイクリックボルタモグラム ((a): 錯体 3 ; (b): 錯体 1 ; (c): 錯体 4)

化を示さなかった。これは、apy 配位子の相対的に高い電子供与性のために金属中心の電子密度が上昇した結果、錯体 **3** においてはルテニウムを三価に酸化した場合でも、窒素配位に構造変化するほどルテニウムが硬くないためと考えられる<sup>16-17</sup>。これは構造変化を配位子により制御可能であると考えられ、興味深い。一方、錯体 **4** は錯体 **1** 同様に構造変化を示したため、配位子の相対的な電子吸引性の差が構造変化にどのように影響を与えるか確認するために、構造変化反応について反応速度定数と平衡定数を既知法<sup>18-19</sup>とコンピュータシミュレーション<sup>20</sup>によって求めた。しかしながら、py 配位子を有する錯体 **1** と相対的に高い電子吸引性配位子である isn 配位子を有する錯体 **4** の間に大きな差は確認できなかった。今後、配位子の電子吸引性に由来して金属中心の電子密度が減少した結果により、構造変化にどのような影響が出るのか確認するため、より電子吸引性の大きな配位子（例えば4-シアノピリジン ( $pK_a = 1.7$ )) を用いた錯体での検討が望まれる。

### 3. まとめ

酸化還元によって構造変化を示すルテニウム錯体における、その構造制御に関する研究を行って来た。2-pySH を配位子として用いたルテニウム錯体では、構造変化が可能である事、さらにその構造変化は酸/塩基の添加によって発現/抑制を切り替え可能であることを明らかにした。さらに金属錯体の分子設計指針や、配位子の電子吸引性/供与性による構造変化への影響も明らかにできた。

分子メモリのモデル錯体構築を目的とした本研究であるが、その道のりは半ばである。特に“保護機構を有する分子メモリ”としては、錯体 **1** は片方の状態に対して保護機構を持っている事を示したものの、両方の情報保持状態に対して保護機構を有しているかはまだ明らかではない。また、構造変化 = 書き込みの反応速度や転換効率も未だ十分ではない。この点において、今後とも研究が必要だと考える。

### 謝辞

本発表に関する全ての研究は、氏本菊次郎名誉教授のご助力のもと行われました。また、芳野芽忍里さん、竹下友洋君、井上喜政君、西本健彦君、金子美保さん、長井英理子さんの研究成果でもあります。この場を借りてお礼申し上げます。

### Reference

1. A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**,

269-277.  
2. C. C. Chou, F. C. Hu, H. H. Yeh, H. P. Wu, Y. Chi, J. N. Clifford, E. Palomares, S. H. Liu, P. T. Chou and G. H. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 178-183.  
3. S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron and D. Milstein, *Science*, 2009, **324**, 74-77.  
4. J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. K. Brennaman, P. G. Hoertz, A. O. v. T. Patrocinio, N. Y. M. Iha, J. L. Templeton and T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1954-1965.  
5. A. Yen, N. Scotto and H. Taube, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 2542-2545.  
6. H. E. Toma and R. C. Rocha, *Croat. Chem. Acta*, 2001, **74**, 499-528.  
7. T. A. Grusenmeyer, B. A. McClure, C. J. Ziegler and J. J. Rack, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 4466-4470.  
8. O. Johansson and R. Lomoth, *Chem Commun.*, 2005, 1578-1580.  
9. S. Suzuki, R. Sakamoto and H. Nishihara, *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 17-18.  
10. R. L. Carroll and C. B. Gorman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 4378-4400.  
11. A. J. L. Pombeiro, M. F. C. G. d. Silva and M. A. N. D. A. Lemos, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **219-221**, 53-80.  
12. C. Sens, M. Rodríguez, I. Romero, A. Llobet, T. Parella, B. P. Sullivan and J. B.-Buchholz, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2040-2048.  
13. T. Hamaguchi, K. Ujimoto and I. Ando, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 10455-10457.  
14. T. Hamaguchi, Y. Inoue, K. Ujimoto, S. Kawata and I. Ando, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2012, **85**, 61-68.  
15. T. Hamaguchi, M. Kaneko and I. Ando, *Polyhedron*, 2013, **50**, 215-218.  
16. O. Johansson, L. O. Johannissen and R. Lomoth, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 1195-1204.  
17. A. A. Rachford, J. L. Petersen and J. J. Rack, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 8065-8075.  
18. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 706-723.  
19. D. O. Silva and H. E. Toma, *Can. J. Chem.*, 1994, **72**, 1705-1708.  
20. Digital simulation of the proposed electrochemical mechanisms was performed using DigiSim 3.03b (Bio-analytical Systems Inc.).