

■原 著■ 2019 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

芳香族置換基を導入した N,C,S- ピンサー鉄錯体の合成と 分光学的性質

川原井一成¹ 中島 洋¹ 伊藤亮孝² 磯田脩斗³ 廣津昌和^{3, 4, 5}

Synthesis and Spectroscopic Properties of N,C,S-Pincer Iron Complexes Bearing an Aromatic Substituent

Kazunari Kawarai¹, Hiroshi Nakajima¹, Akitaka Ito², Shuto Isoda³
and Masakazu Hirotsu^{3, 4, 5}

¹ Graduate School of Science, Osaka City University, Sumiyoshi-ku, Osaka City, Osaka 558-8585, Japan

² Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology, 185 Miyanokuchi, Tosayamada, Kami City, Kochi 782-8502, Japan

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan

⁴ Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan

⁵ To whom correspondence should be addressed. E-mail: mhiro@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: A series of N,C,S-pincer iron(II) complexes bearing an aromatic substituent was synthesized from 4-(pyridyn-2-yl)dibenzothiophene derivatives via C-S bond cleavage. The general formula of the complexes is *trans*-[Fe(L)(CO)(PMe₃)₂], where L represents the N,C,S-tridentate ligands consisting of biphenylthiolate dianion and pyridine moieties. 8-Quinolyl (Q) and 1-naphthyl (N) groups were introduced into the pyridyl group at the 4 or 5 position of the original ligand L^H, giving L^{4Q}, L^{4N}, L^{5Q}, and L^{5N}. The electronic absorption spectra of *trans*-[Fe(L)(CO)(PMe₃)₂] showed an intense band in the range of 400-450 nm with a shoulder in the longer wavelength region. TD-DFT calculations suggested that the former originates in the transition from the orbitals around the thiolate-containing metallacycle to the pyridine moiety, while the latter is ascribed to that from the antibonding π^* orbital of the Fe-S bond to the pyridine moiety. In both transitions, the charge transfer to the aromatic substituent can be induced. The most intense band for the latter charge transfer was found for *trans*-[Fe(L^{4Q})(CO)(PMe₃)₂].

Keywords: iron complex, dibenzothiophene derivatives, N,C,S-tridentate ligand, quinolyl group, naphthyl group, charge transfer transition, electronic spectrum

序論

人間社会が自然と共存し、持続的に発展するために、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成や、電気エネルギーに変換する太陽電池が益々重要になってきた¹⁾。人工光合成では、効率よく光エネルギーを捕集するための光増感剤が、物質変換を担う触媒と共に中心的な役割を果たしている。また、色素増感太陽電池においては、トリス(ビピリジン)ルテニウム錯体が光増感色素として採用され、広く研究が進められてきた。このルテニウム錯体は

光化学的触媒反応の光増感剤としても利用されており^{2, 3)}、その誘導体の開発はエネルギー関連分野の共通課題となっている。しかしルテニウムは希少元素の一つであり、近年は有機色素の開発や、地球に豊富な金属の利用にも注目が集まっている⁴⁻⁶⁾。一方、ルテニウムと同族元素の鉄もトリス(ビピリジン)錯体を形成し、可視領域に強い吸収帯を示すことが知られている。鉄は元素存在度において圧倒的に優位であるにもかかわらず、鉄錯体を基調とする光増

感剤は開発途上にある⁴⁻⁹⁾。

ルテニウム錯体と鉄錯体の決定的な違いは、配位子により誘起される金属 d 軌道分裂の大きさである。一般に、3d 軌道を結合形成に用いる鉄錯体は、4d 軌道を用いるルテニウム錯体よりも d 軌道分裂が小さく、金属内遷移に基づく励起状態 (MC 状態) の準位がルテニウム錯体よりも低い。そのため可視領域の金属-配位子電荷移動遷移により生じる励起状態 (MLCT 状態) は、ルテニウム錯体では長寿命であるが、鉄錯体では MC 状態を経由して速やかに失活する^{5,6)}。この失活経路を抑制することができれば、鉄錯体においてもルテニウム錯体と同様に長寿命励起状態が期待できる。

そのような戦略のもと、近年、比較的長寿命の励起状態をもつ 6 配位低スピン型の鉄 (II) 錯体が報告されている^{7,8)}。我々が開発してきたジアニオン性の N,C,S- 三座配位子 (L^{4-}) を有する鉄 (II) カルボニル錯体 $trans-[Fe(L^{4-})(CO)(PR_3)_2]$ (図 1) は、軸位に 2 つのリン配位子をもち、その種類によらず 400 nm 付近に強い吸収帯を示す¹⁰⁻¹²⁾。この吸収帯はチオラトメタラサイクル周辺の軌道からフェニルピリジン骨格の反結合性 π 軌道への電荷移動遷移に帰属されており、MLCT 遷移を含んでいる。より長波長側にも吸収帯が現れるが、その強度は小さい。この N,C,S- 三座配位子は強配位子場を与えるため、鉄系光増感剤への応用が期待できる。しかし、N,C,S- ピンサー鉄 (II) 錯体の分光学的性質は十分に理解されておらず、合成と理論の両面から検討が必要である。

本研究では、N,C,S- ピンサー鉄 (II) 錯体において MLCT 遷移のアクセプターとなるピリジン部位に芳香族置換基を導入した。アクセプター軌道に対する摂動が MLCT 遷移に及ぼす影響を調査することで、光増感剤としての基礎的知見を得ることを目的とした。

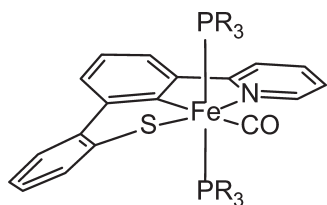


図 1. 軸位にリン配位子をもつ N,C,S- ピンサー鉄 (II) カルボニル錯体 $trans-[Fe(L^{4-})(CO)(PR_3)_2]$.

材料と方法

実験手法と測定機器

鉄錯体の合成はグローブボックスもしくはシュレンク法を用いて行った。光反応には石英ガラス水冷保護管を備えた高圧水銀灯 HL400BH-8 (400

W、セン特殊光源株式会社) を用いた。IR スペクトルは、KBr 錠剤法を用いて Jasco FT/IR-4600 分光計により測定した。NMR スペクトルは JEOL ECA-400、ECS-400 FT-NMR 分光計により測定した。UV-Vis 吸収スペクトルは Jasco V-770 分光光度計を用いて測定した。サイクリックボルタモグラムは ALS/DY2325 バイポテンショスタットを用いて測定した。元素分析は大阪市立大学分析センターに依頼し、J-SCIENCE LAB JM10 もしくは FISONS Instrument EA1108 元素分析装置により行った。

配位子の前駆体となるジベンゾチオフェン誘導体は図 2 に従って合成した。また、鉄錯体は図 3 および図 4 に従って合成した。

4-(4'- ブロモピリジン -2'- イル) ジベンゾチオフェン (A) の合成

炭酸カリウム (1.36 g, 11 mmol) の水溶液 (50 mL) と 2,4- ジブロモピリジン (1.95 g, 8.2 mmol) の 1,2-ジメトキシエタン (DME) 溶液 (150 mL) を混合し、窒素ガスを 30 分間通じた。4- ジベンゾチオフェンボロン酸 (2.04 g, 8.9 mmol) と $[Pd(PPh_3)_4]$ (73 mg, 0.06 mmol) を加え、窒素気流下、100 °C で 12 時間加熱攪拌した。得られた黄色懸濁液をジクロロメタン (150 mL) で抽出した後、水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去することで黄褐色固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: CH_2Cl_2/n -hexane = 1/3, Rf = 0.2) で精製し、A の白色固体を得た (1.54 g, 55%)。

4-(5'- ブロモピリジン -2'- イル) ジベンゾチオフェン (B) の合成

炭酸カリウム (1.26 g, 9.0 mmol) の水溶液 (40 mL) と 2,5- ジブロモピリジン (1.90 g, 8.0 mmol) の DME 溶液 (120 mL) を混合し、窒素ガスを 30 分間通じた。4- ジベンゾチオフェンボロン酸 (2.02 g, 8.9 mmol) と $[Pd(PPh_3)_4]$ (91 mg, 0.08 mmol) を加え、窒素気流下、100 °C で 12 時間加熱攪拌した。得られた黄色懸濁液をジクロロメタン (150 mL) で抽出した後、水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去することで黄褐色固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: CH_2Cl_2/n -hexane = 1/5, Rf = 0.5) で精製し、B の白色固体を得た (2.07 g, 76%)。

芳香族置換基を導入したピリジル基を持つジベンゾチオフェン誘導体の合成

前述の A を用いて、ピリジン環 4 位に芳香族置換基を導入した。炭酸カリウム (846 mg, 6.2 mmol) の

水溶液 (20 mL) と A (1.76 g, 5.2 mmol) の DMF 溶液 (80 mL) を混合し、窒素ガスを 30 分間通じた。8-キノリンボロン酸 (999 mg, 5.8 mmol) と $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (60 mg, 0.05 mmol) を加え、窒素気流下、100 °C で 12 時間加熱撹拌した。得られた黄色懸濁液をジクロロメタン (100 mL) で抽出した後、水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去することで黄褐色固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: CH_2Cl_2 , $R_f = 0.4$) で精製し、1a を無色飴状物として得た (467 mg, 23%)。

1-ナフタレンボロン酸を用いた同様の方法により 1b を合成した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: CH_2Cl_2 , $R_f = 0.6$) で精製し、白色固体を得た (74%)。

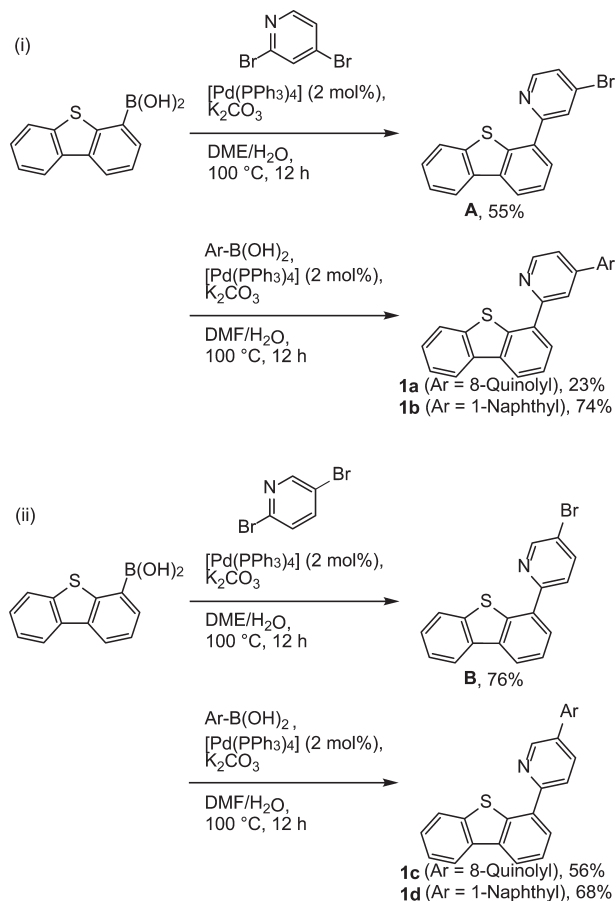


図 2. 配位子前駆体の合成. ピリジン環 4 位 (i) への芳香族置換基の導入およびピリジン環 5 位 (ii) への芳香族置換基の導入.

また、前述の B を用いて、ピリジン環 5 位に芳香族置換基を導入した。炭酸カリウム (158 mg, 1.2 mmol) の水溶液 (5 mL) と B (157 mg, 0.46 mmol) の DMF 溶液 (15 mL) を混合し、窒素ガスを通じて脱酸素した。8-キノリンボロン酸 (100 mg, 0.58 mmol) と $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (13 mg, 0.01 mmol) を加え、窒素気流下、100 °C で 12 時間加熱撹拌した。得

られた黄色懸濁液にジクロロメタンを加えて沈殿を溶解させ、水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去することで黄褐色固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: CH_2Cl_2 , $R_f = 0.8$) で精製し、1c の白色固体を得た (100 mg, 56%)。

1-ナフタレンボロン酸を用いた同様の方法により 1d を合成した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexane} = 1/1$, $R_f = 0.2$) で精製し、無色飴状物を得た (68%)。

二核鉄錯体の合成

グローブボックス中でテフロンコック付き石英シュレンク管に 1a (271 mg, 0.70 mmol)、 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (0.23 mL, 1.7 mmol)、THF (30 mL) を加えた。得られた淡黄色溶液を凍結脱気した後、高圧水銀灯で 9 時間光照射を行った。光照射時は 3 時間ごとに凍結脱気を行った。反応後、暗褐色溶液を減圧下で溶媒留去し、褐色固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: CH_2Cl_2 , $R_f = 0.7$) で精製し、 $[\text{Fe}_2(\text{L}^{4Q})(\text{CO})_5]$ (2a) の赤色固体を得た (255 mg, 57%)。

配位子前駆体 1b、1c、1d を用いた同様の方法により、 $[\text{Fe}_2(\text{L}^{4N})(\text{CO})_5]$ (2b)、 $[\text{Fe}_2(\text{L}^{5Q})(\text{CO})_5]$ (2c)、 $[\text{Fe}_2(\text{L}^{5N})(\text{CO})_5]$ (2d) を合成した。収率はそれぞれ 48%、58%、19% であった。

単核鉄錯体の合成

シュレンク管中で二核鉄錯体 2a (130 mg, 0.20 mmol) のトルエン溶液 (10 mL) にトリメチルホスフィン (1 M トルエン溶液, 1.0 mL, 1.0 mmol) を加え、100 °C で 12 時間加熱撹拌した。反応溶液を減圧下で溶媒留去し、黄緑色固体を得た。この固体をグローブボックス中で再結晶し (toluene/ $n\text{-hexane}$)、 $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{L}^{4Q})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ (3a) の黄緑色結晶を得た (50 mg, 39%)。

二核鉄錯体 2b を用いた同様の方法により、 $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{L}^{4N})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ (3b) の黄褐色結晶を得た (15%)。また、2c、2d を用いた同様の方法により、 $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{L}^{5Q})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ (3c)、 $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{L}^{5N})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ (3d) を赤色結晶として得た。収率はそれぞれ 56%、30% であった。

X 線結晶構造解析

良好な結晶が得られた錯体 3c について、Rigaku MicroMax-007HF/Saturn 724 HG CCD 回折計を用いて回折データを測定した。CrystalClear プログラムを用いてデータを処理し、解析には WinGX

プログラムを用いた。SIR97 を用いて初期構造を決定し、SHELXL-2013 を用いて精密化した。結晶学的データ: Mo K α 線; $0.06 \times 0.12 \times 0.16$ mm; $C_{33}H_{34}FeN_2OP_2S$; $M = 624.47$; 斜方晶系; $a = 15.3732(18)$, $b = 18.702(2)$, $c = 21.484(2)$ Å; $V = 6176.9(11)$ Å³; $T = 200$ K; 空間群 $Pnab$ (no. 60); $Z = 8$; $D_{\text{calcd}} = 1.343$ Mg/m³; $\mu = 0.688$ mm⁻¹; $F(000) = 2608.00$; 測定反射数 96130; 計算に用いた独立反射数 7061 ($R_{\text{int}} = 0.0690$); 精密化後の R 因子 $R1$ [$I > 2\sigma(I)$] = 0.0636, $wR2$ (all data) = 0.1493; GOF = 1.241 (CCDC 2020065)。

結果と討論

配位子前駆体の合成

これまでに報告してきた N,C,S- 三座配位子 L^H (図 1) の前駆体となる 4-(ピリジン-2-イル)ジベンゾチオフェンに対して、ピリジン環の 4 位もしくは 5 位に芳香族置換基を導入した (図 2)。芳香族置換基としては、8-キノリル基 (Q) あるいは 1-ナフチル基 (N) を選んだ。4-ジベンゾチオフェンボロン酸に対して、ジブロモピリジン、アリールボロン酸の段階的なクロスカップリング反応を行い、目的の配位子前駆体 1a-1d を得た。第一段階の反応ではジブロモピリジンの 2 つのブロモ基が反応しうが、窒素に隣接したブロモ基が優先的に反応し、比較的良好な収率でブロモ中間体 (A, B) が得られた。第二段階の反応は、2-ピリジル基の 4 位に 8-キノリル基を導入した 1a を除いて、良好な収率で進行した。

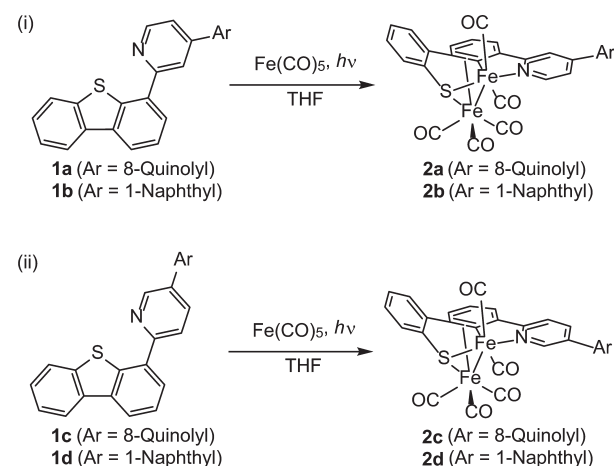


図 3. ピリジン環 4 位 (i) およびピリジン環 5 位 (ii) に芳香族置換基を導入した N,C,S- 三座配位子を持つ二核鉄錯体の合成。

二核鉄錯体の合成

芳香族置換基を導入した前駆体 1a-1d を用いて、N,C,S- 三座配位子を持つ二核鉄錯体を合成した (図 3)。配位子前駆体 1a-1d とペンタカルボニル鉄の

THF 溶液を、高圧水銀灯を用いて光照射し、反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで二核鉄錯体 $[Fe_2(L)(CO)_5]$ (2a, $L = L^{4Q}$; 2b, $L = L^{4N}$; 2c, $L = L^{5Q}$; 2d, $L = L^{5N}$) を得た。ここで L^{4Q} , L^{4N} , L^{5Q} , L^{5N} は、前駆体 1a-1d の C-S 結合開裂により生じる配位子であり、それぞれピリジン環の 4 位に 8-キノリル基、4 位に 1-ナフチル基、5 位に 8-キノリル基、5 位に 1-ナフチル基を持つ。単離した錯体は、¹H NMR スペクトル、¹H-¹H COSY スペクトルおよび IR スペクトルにより構造を解析し、置換基を持たない既報の錯体 $[Fe_2(L^H)(CO)_5]$ に類似の構造をもつと推定した¹⁰⁾。

N,C,S- ピンサー鉄 (II) 錯体の合成と性質

先行研究の合成法を参考にして、二核鉄錯体 2a-2d からトリメチルホスフィンを軸配位子とする N,C,S- ピンサー鉄 (II) 錯体を合成した (図 4)^{10, 12)}。二核鉄錯体のトルエン溶液に 5 当量のトリメチルホスフィンを加え、100 °C で 12 時間攪拌すると赤褐色溶液が得られた。溶媒を留去した後、再結晶により目的の N,C,S- ピンサー鉄 (II) 錯体 $trans-[Fe(L)(CO)(PMe_3)_2]$ (3a, $L = L^{4Q}$; 3b, $L = L^{4N}$; 3c, $L = L^{5Q}$; 3d, $L = L^{5N}$) を得た。

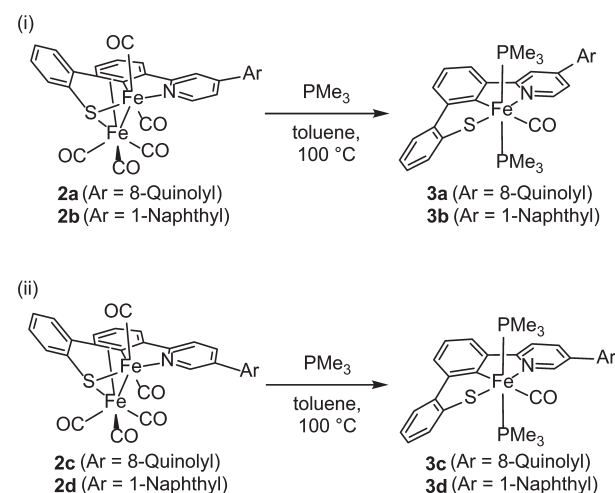


図 4. ピリジン環 4 位 (i) およびピリジン環 5 位 (ii) に芳香族置換基を導入した N,C,S- ピンサー鉄 (II) 錯体の合成。

鉄 (II) 錯体 3a-3d の IR スペクトルでは、1900 cm⁻¹ 付近に CO 伸縮振動に帰属される一本のシグナルが観測された (3a, 1900 cm⁻¹; 3b, 1898 cm⁻¹; 3c, 1900 cm⁻¹; 3d, 1890 cm⁻¹)。いずれも無置換体 $trans-[Fe(L^H)(CO)(PMe_3)_2]$ (4) (1891 cm⁻¹) に近い値を示している¹²⁾。このことは、錯体 3a-3d における N,C,S- 三座配位子 (L^{4Q} , L^{4N} , L^{5Q} , L^{5N}) の中心金属に対する電子的な効果が、 L^H と同等であることを示している。

鉄 (II) 錯体 3a-3d の ¹H NMR スペクトルにお

いて、 PMe_3 に帰属される三重線のシグナルが観測された。また、 ^{31}P NMR スペクトルは錯体 4 のスペクトル (15.1 ppm) と同様に 1 つのシグナルを示した (3a-3d, 15.6 ppm)。このことは 2 つの PMe_3 が軸位に位置することに一致している。また、いずれの錯体においても芳香族置換基のシグナルはシャープであり、2 つの PMe_3 に対応するシグナルが 1 本だけ現れることから、芳香族置換基は室温で自由回転しており、錯形成による立体的な制約は受けていないことが分かる。

錯体 3c の構造を単結晶 X 線構造解析により決定した (図 5)。2 つのリン配位子は軸位を占めており、溶液中における NMR スペクトルの結果と一致している。鉄まわりの代表的な結合距離と結合角を錯体 4 のデータと共に表 1 に示す¹²⁾。錯体 3c と錯体 4 の構造パラメーターは非常に近い値であり、導入したキノリル基の影響はほとんどないことが分かる。

また、錯体 3a と 3c のサイクリックボルタモグラムを測定したところ、 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ に対応する酸化還元電位 (3a, -0.54 V; 3c, -0.55 V vs Fc^+/Fc , Fc = フェロセン) は錯体 4 (-0.52 V vs Fc^+/Fc) と同様であった。このことも、芳香族置換基の導入が中心金属の環境に大きな影響を与えないことを支持している。これらのデータを *trans*- $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{H}})(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ のピリジン環にアミノ基を導入した場合と比べると、芳香族

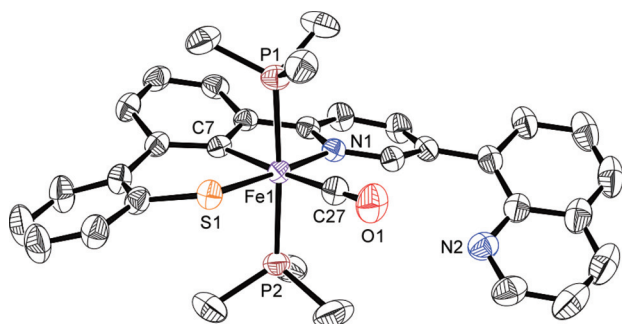


図 5. 錯体 3c の結晶構造 (熱振動楕円体の確率は 50%, 水素原子は省略)。

表 1. 錯体 3c, 4 の結合長 (Å) および結合角 (°)

	3c	4 ¹²⁾
Fe1-S1	2.2843(8)	2.2777(7)
Fe1-N1	1.983(2)	1.9799(19)
Fe1-P1	2.2493(9)	2.2511(8)
Fe1-P2	2.2458(9)	2.2340(8)
Fe1-C7	2.000(3)	1.997(2)
Fe1-C27	1.762(3)	1.761(2)
S1-Fe1-N1	176.34(7)	175.97(6)
P1-Fe1-P2	176.08(4)	174.68(3)
C7-Fe1-C27	176.66(14)	178.46(10)

置換基の場合は導入位置による酸化還元電位の変化も小さいことが分かる¹¹⁾。

N,C,S- ピンサー鉄 (II) 錯体の分光学的性質

錯体 3a-3d および 4 の紫外可視吸収スペクトルを図 6 に示す。いずれの錯体も 300 nm 付近にモル吸光係数が $20000\text{--}30000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯を、430 nm 付近にモル吸光係数が $6000\text{--}7000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯を示す。より長波長側の 500-600 nm にかけても吸収帯が見られるが、その強度は比較的小さい。各吸収帯の波長とモル吸光係数を表 2 にまとめた。

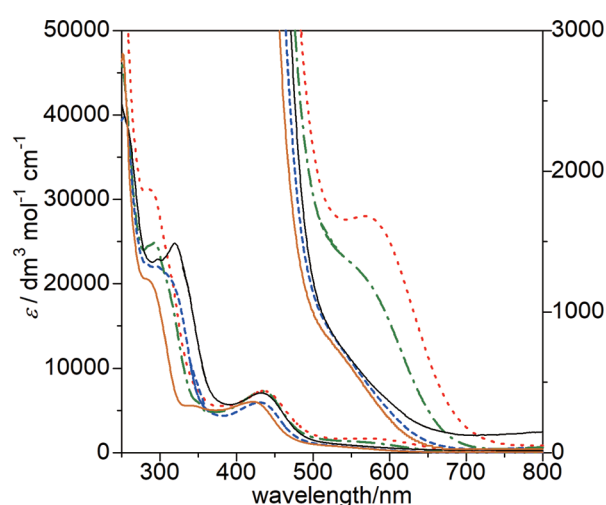


図 6. N,C,S- ピンサー鉄 (II) 錯体 3a-3d, 4 の吸収スペクトル (溶媒: CH_2Cl_2). 3a , 3b ---- , 3c — , 3d - · - · - , 4 - - - - .

表 2. 錯体 3a-3d の吸収帯 (溶媒: CH_2Cl_2)

錯体	$\lambda / \text{nm} (\epsilon / 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$		
3a	286 (31)	435 (7.3)	567 (1.7)
3b	294 (25)	432 (7.0)	570 (1.2) ^{sh}
3c	320 (24)	430 (7.0)	540 (0.73) ^{sh}
3d	300 (22) ^{sh}	430 (6.0)	540 (0.72) ^{sh}
4	290 (20) ^{sh}	422 (6.0)	540 (0.68) ^{sh}

芳香族置換基を導入した錯体 3a-3d を錯体 4 と比較すると、4 位置換体 3a, 3b において可視領域の吸収帯が長波長側にシフトする傾向があることが分かる。また、錯体 3a, 3b においては 500-650 nm の吸収帯のモル吸光係数が錯体 4 よりも増大していることが分かる。これに対して 5 位置換体 3c, 3d のモル吸光係数は錯体 4 と同程度である。

各吸収帯を帰属し、上記の傾向を検証するために、計算化学による考察を行った。鉄 (II) 錯体 3a-3d について密度汎関数法 (DFT) により構造最適化を行った後、時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) によ

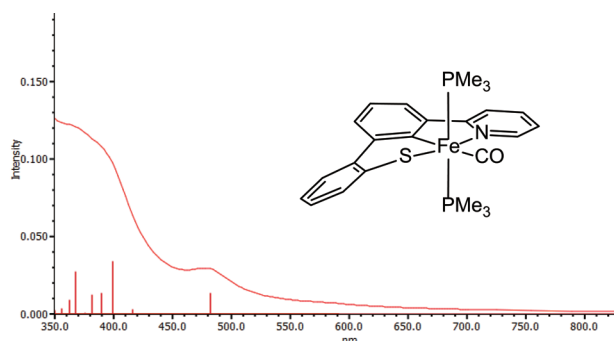


図 7. TD-DFT 計算の結果を基に描いた錯体 4 の吸収スペクトル.

表 3. 錯体 4 の代表的な分子軌道 (isovalue = 0.03)

LUMO+3 (−0.244 eV)	LUMO+2 (−0.503 eV)
LUMO+1 (−1.351 eV)	LUMO (−1.702 eV)
HOMO (−4.474 eV)	HOMO−1 (−5.498 eV)
HOMO−2 (−5.801 eV)	HOMO−3 (−5.882 eV)

り光物性を評価した。基底関数として 6-311G(d,p) を選び、B3LYP 混成汎関数を用いて Gaussian16 プログラムにより計算した。錯体 4 については以前に報告したが、基底関数が異なるため、再度計算を行い、詳細に比較した¹²⁾。

最初に錯体 4 について、計算により求めた励起エネルギーと振動子強度を基に描いたスペクトルを図 7 に、代表的な分子軌道を表 3 に示す。400 nm 近傍に観測される吸収帯は HOMO−1 → LUMO の成分を含んでおり、チオラトメタラサイクル周辺の軌道からピリジン環周辺の軌道への電荷移動遷移に帰属

できる。表 3 の HOMO−1 および LUMO の図は、この遷移が配位子内遷移と MLCT 遷移を併せもつことを示している。また、この電荷移動遷移のアクセプター軌道は、フェニルピリジン部位の反結合性 π 軌道とみなすことができる。500 nm 近傍に観測される吸収帯は HOMO → LUMO+1 の成分を含んでおり、チオラト−鉄の反結合性 π 軌道からピリジン部位の反結合性 π 軌道への遷移と帰属できる。つまり、この遷移は MLCT の性格をもつことが分かる。さらに長波長側の吸収帯は d-d 遷移の成分も含むため、強度が弱い。

次に、芳香族置換基を導入した鉄錯体 3a–3d の計算結果を示す。錯体 3c の構造解析結果を基に計算の初期モデルを構築した。芳香族置換基は自由回転すると予想されるため、置換基の配向を変えた分子についても計算を行ったが、最適化構造のエネルギー、励起エネルギー、振動子強度等に大きな差はみられなかった。そこで、図 8 に示す最適化構造を基本として議論を進める。

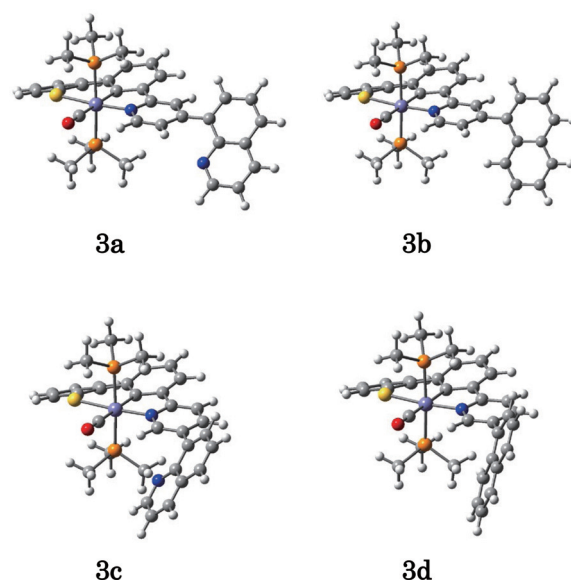


図 8. 錯体 3a–3d の最適化構造。

錯体 4 において 400 nm に予測される HOMO−1 → LUMO の成分を含む強い電荷移動遷移は、4 位にキノリル基を持つ錯体 3a では 461 nm に予測され、長波長側にシフトすることが分かる (図 9A, 表 4)。実測のスペクトルにおいてもこの傾向は現れており、計算結果は実験結果と良い一致を示す。錯体 3b では、HOMO−1 → LUMO の成分を含む電荷移動遷移は 423 nm に予測されており、長波長側へのシフトは小さい (図 9B, 表 5)。これはナフチル基の軌道エネルギーがキノリル基よりも高いことに起因する。実際のスペクトルでは錯体 3b は 3a と同程度の吸収を 430 nm 付近に示している。5 位にキノリル基を持つ

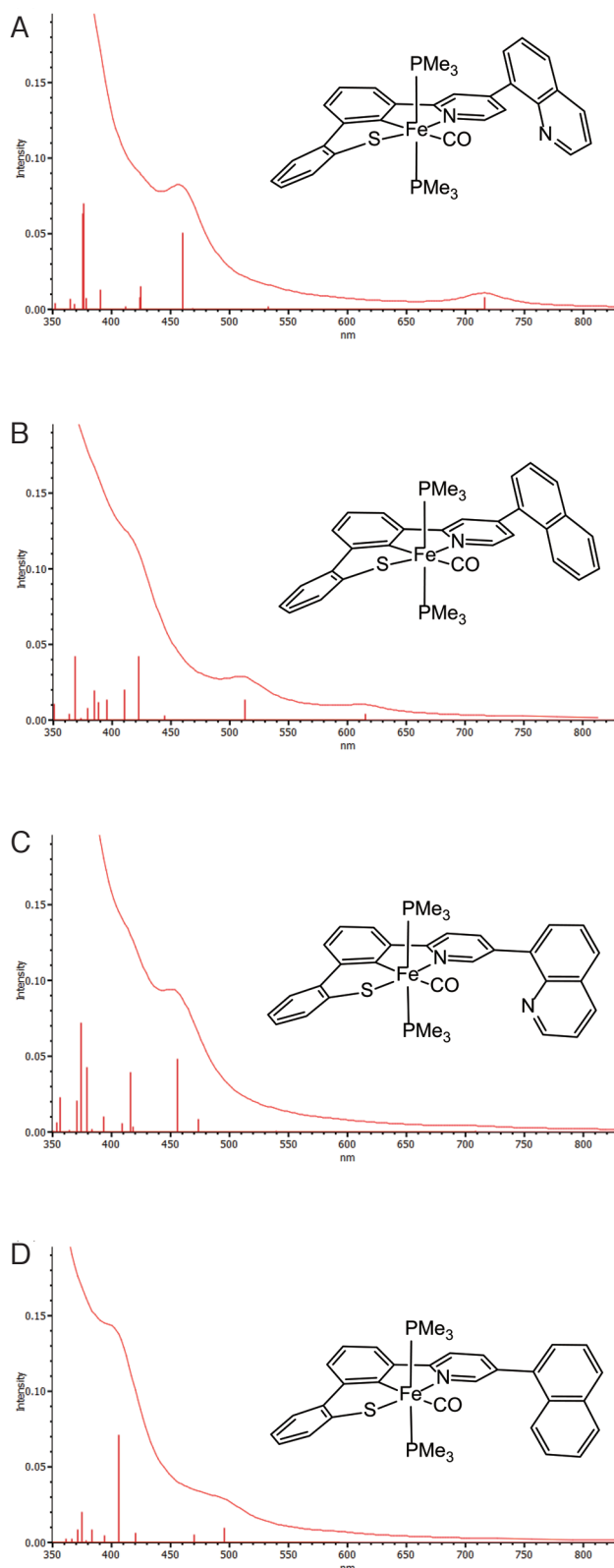


図 9. TD-DFT 計算の結果を基に描いた $trans\text{-}[\text{Fe}(\text{L})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ の吸収スペクトル. A. 3a, $\text{L} = \text{L}^{4\text{Q}}$. B. 3b, $\text{L} = \text{L}^{4\text{N}}$. C. 3c, $\text{L} = \text{L}^{5\text{Q}}$. D. 3d, $\text{L} = \text{L}^{5\text{N}}$.

表 4. 錯体 3a の代表的な分子軌道 (isovalue = 0.03)

LUMO+3 (−1.127 eV)	LUMO+2 (−1.190 eV)
LUMO+1 (−1.494 eV)	LUMO (−2.264 eV)
HOMO (−4.356 eV)	HOMO−1 (−5.373 eV)
HOMO−2 (−5.658 eV)	HOMO−3 (−5.753 eV)

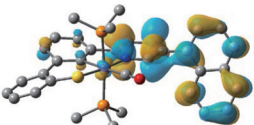
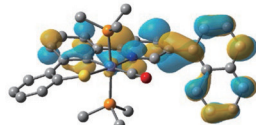
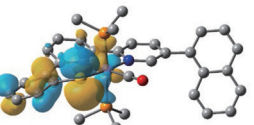
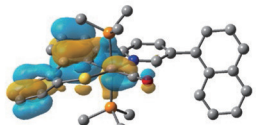
表 5. 錯体 3b の代表的な分子軌道 (isovalue = 0.03)

LUMO+1 (−1.538 eV)	LUMO (−1.950 eV)
HOMO (−4.456 eV)	HOMO−1 (−5.474 eV)

表 6. 錯体 3c の代表的な分子軌道 (isovalue = 0.03)

LUMO+1 (−1.497 eV)	LUMO (−2.201 eV)
HOMO (−4.339 eV)	HOMO−1 (−5.353 eV)

表 7. 錯体 3d の代表的な分子軌道 (isovalue = 0.03)

LUMO+1 (-1.485 eV)	LUMO (-1.845 eV)
	
HOMO (-4.464 eV)	HOMO-1 (-5.478 eV)
	

錯体 3c では、HOMO-1 → LUMO の成分を含む電荷移動遷移が 456 nm に予測される (図 9C, 表 6)。一方、5 位にナフチル基を持つ錯体 3d では 406 nm である (図 9D, 表 7)。同じ芳香族置換基を持つ錯体で比較すると、5 位置換体は 4 位置換体よりも長波長シフトがわずかに小さいと予想され、実際のスペクトルの傾向と一致する。

ここで、HOMO-1 → LUMO の遷移にかかわる分子軌道の分布を考察する。ドナー側の軌道はチオラトメタラサイクルの周辺に広がっているため、芳香族置換基の影響はほとんど受けていない。アクセプター側の軌道は、錯体 4 においてはフェニルピリジン骨格に広がる反結合性 π 軌道である (表 3)。芳香族置換基を導入すると、LUMO は芳香族置換基の反結合性 π 軌道にも広がり、三座配位子中央のベンゼン環の分布は小さくなる (表 4-表 7)。ただし、キノリル基の場合はキノリル基側に分布が大きくなるのに対し、軌道エネルギーが高いナフチル基の場合は三座配位子のピリジン環上の分布が大きい。また、4 位に芳香族置換基を導入した場合は、錯体 4 においてピリジン環上に広がる π 軌道と位相がそろうため、LUMO の軌道エネルギーが低くなる。このような置換基の種類と導入位置による傾向が計算から予想されるが、実際のスペクトルでは導入位置による違いの方が目立っている。

前述したように、錯体 4 の TD-DFT 計算では HOMO → LUMO+1 の成分を含む電荷移動遷移が 483 nm に予想され、実際のスペクトルにおいてショルダーとして観測される。この吸収帯は、錯体 3a-3d において、置換基の導入位置による違いが顕著である。実際のスペクトルでは 4 位に芳香族置換基を持つ錯体 3a および 3b において長波長シフトが観測されている。計算によると、錯体 3a では 533 nm に HOMO → LUMO+1 の電荷移動遷移が予測されるが、その遷移確率は非常に小さい。かわりに 716 nm における HOMO → LUMO の成分を含む遷移の

確率が大きくなっている (図 9A, 表 4)。錯体 3b においては 513 nm に予測される HOMO → LUMO+1 の遷移確率が錯体 4 と同程度であるが、615 nm における HOMO → LUMO の遷移確率は 3a よりも小さい (図 9B, 表 5)。5 位置換体 3c と 3d では、HOMO → LUMO+1 の遷移が 540 nm および 496 nm にそれぞれ予想されるが、錯体 3c においては遷移確率が非常に小さく、計算結果を基に描いたスペクトルにおいてもショルダーが現れない。(図 9C, 表 6; 図 9D, 表 7)

HOMO → LUMO+1 の遷移では、ドナー側の軌道はチオラト-鉄の反結合性 π 軌道である。アクセプター側の軌道を見ると、錯体 4 においてはピリジン環上に広がっているが、錯体 3a-3d においては芳香族置換基の影響を受けてフェニルピリジン骨格に広く分布している。錯体 3a-3d では置換基の導入により新たな分子軌道が挿入されるので、錯体 3a-3d の LUMO+2 が、錯体 4 の LUMO+1 に相当すると考えるべきである。錯体 3a-3d の計算結果を見ると、450-500 nm の遷移は HOMO → LUMO+2 の成分をある程度含んでいる (分子軌道図は表 4 を参照)。

以上のように、芳香族置換基を導入することで、芳香族置換基まで広がったアクセプター軌道への電荷移動遷移を誘起することができる。特に 4 位に導入した場合には長波長側へのシフトと遷移確率の増大が予想される。

結論

N,C,S- ピンサー鉄 (II) 錯体のピリジン配位部位に芳香族置換基を導入した錯体について、電子吸収スペクトルを測定し、TD-DFT 計算と併せて詳細に解析した。400-450 nm に現れる吸収帯はチオラトメタラサイクル周辺の軌道からピリジン環周辺の軌道への電荷移動遷移であり、エネルギーの低い LUMO をもつ芳香族置換基を導入することで、芳香族置換基への電荷移動を誘起することができる。その効果はピリジン環の 4 位に導入した場合に大きく現れる。一方、500 nm よりも長波長側の吸収帯はチオラト-鉄の反結合性 π 軌道からピリジン環への電荷移動遷移に帰属できるが、その強度は小さい。しかし、4 位に芳香族置換基を導入することで、その遷移確率が増大することが明らかとなった。従って、ピリジン環の 4 位に芳香族置換基を導入することで MLCT 遷移を効果的に利用した分子設計が可能になる。

謝辞

本研究は、研究課題「チオフェン誘導体を用いたメタラサイクル鉄錯体の合成と光機能」に対する

2019 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成 (RIIS201905) の支援を受けて行われました。深く感謝いたします。また、川原井一成は 2019 年 3 月～2020 年 2 月の期間、神奈川大学の受託学生として便宜を図っていただきました。関係者の皆様に厚くお礼申し上げます。

文献

- 1) 日本化学会 (2010) 人工光合成と有機系太陽電池 (*CSJ Current Review*). 化学同人, 京都.
- 2) Eckenhoff WT and Eisenberg R (2012) Molecular systems for light driven hydrogen production. *Dalton Trans.* **41**: 13004-13021.
- 3) Prier CK, Rankic DA and MacMillan DWC (2013) Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis. *Chem. Rev.* **113**: 5322-5363.
- 4) Mukherjee S, Bowman DN and Jakubikova E (2015) Cyclometalated Fe(II) Complexes as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.* **54**: 560-569
- 5) Förster C and Heinze K (2020) Photophysics and photochemistry with Earth-abundant metals – fundamentals and concepts. *Chem. Soc. Rev.* **49**: 1057-1070.
- 6) Liu Y, Persson P, Sundström V and Wärnmark K (2016) Fe N-Heterocyclic carbene complexes as promising photosensitizers. *Acc. Chem. Res.* **49**: 1477-1485.
- 7) Chábera P, Kjaer KS, Prakash O, Honarfar A, Liu Y, Fredin LA, Harlang TCB, Lidin S, Uhlig J, Sundström V, Lomoth R, Persson P and Wärnmark K (2018) Fe^{II} hexa N-heterocyclic carbene complex with a 528 ps metal-to-ligand charge-transfer excited-state lifetime. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**: 459-463.
- 8) Braun JD, Lozada IB, Kolodziej C, Burda C, Newman KME, van Lierop J, Davis RL and Herbert DE (2019) Iron(II) coordination complexes with panchromatic absorption and nanosecond charge-transfer excited state lifetimes. *Nat. Chem.* **11**: 1144-1150.
- 9) Chábera P, Liu Y, Prakash O, Thyrahaug E, Nahhas AE, Honarfar A, Essén S, Fredin LA, Harlang TCB, Kjaer KS, Handrup K, Ericson F, Tatsuno H, Morgan K, Schnadt J, Häggström L, Ericsson T, Sobkowiak A, Lidin S, Huang P, Styring S, Uhlig J, Bendix J, Lomoth R, Sundström V, Persson P and Wärnmark K (2017) A low-spin Fe(III) complex with 100-ps ligand-to-metal charge transfer photoluminescence. *Nature* **543**: 695-699.
- 10) Hirotsu M, Santo K, Tsuboi C and Kinoshita I (2014) Diiron carbonyl complexes bearing an N,C,S-pincer ligand: reactivity toward phosphines, heterolytic Fe-Fe cleavage, and electrocatalytic proton reduction. *Organometallics* **33**: 4260-4268.
- 11) Nakae T, Hirotsu M and Kinoshita I (2015) Di- and mononuclear iron complexes of N,C,S-tridentate ligands containing an aminopyridyl group: effect of the pendant amine site on catalytic properties for proton reduction. *Organometallics* **34**: 3988-3997.
- 12) Nakae T, Hirotsu M and Nakajima H (2018) CO release from N,C,S-pincer iron(III) carbonyl complexes induced by visible-to-NIR light irradiation: mechanistic insight into effects of axial phosphorus ligands. *Inorg. Chem.* **57**: 8615-8626.