

■原 著■ 2021 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

フェナントリジン部位をもつ N,C,S-ピンサー鉄錯体の合成と分光学的性質

塩谷直樹¹ 藤井 翔¹ 伊藤亮孝² 中島 洋³ 廣津昌和^{1,4,5}

Synthesis and Spectroscopic Properties of N,C,S-Pincer Iron Complexes Bearing a Phenanthridine Moiety

Naoki Shioya¹, Sho Fujii¹, Akitaka Ito², Hiroshi Nakajima³
and Masakazu Hirotsu^{1,4,5}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan

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

³ Graduate School of Science, Osaka City University, Sumiyoshi-ku, Osaka City, Osaka 558-8585, 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: Thiolate iron complexes with a phenanthridine moiety were synthesized from 4-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)phenanthridine. The photoreaction of pentacarbonyl iron with the ligand precursor afforded the diiron carbonyl complex $[\text{Fe}_2(\text{L}^3)(\text{CO})_5]$, where L^3 is a dianionic N,C,S-tridentate ligand containing thiolate S, vinyl C, and phenanthridine N. The diiron complex was converted to the N,C,S-pincer iron(II) complex *trans*- $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ by reaction with an excess amount of trimethylphosphine. The electronic absorption spectrum of *trans*- $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ was compared with those of the analogous iron(II) complexes *trans*- $[\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ and *trans*- $[\text{Fe}(\text{L}^2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, where L^1 contains thiolate S, phenyl C, and pyridine N, and L^2 contains thiolate S, vinyl C, and quinoline N. For *trans*- $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, an intense band was observed at around 500 nm, which is due to the transition from the orbitals around the thiolate-containing metallacycle to phenanthridine moiety. The corresponding absorption band of *trans*- $[\text{Fe}(\text{L}^2)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ appears in a similar region at a lower intensity. These bands are red-shifted compared with *trans*- $[\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, which is attributed to the π systems containing the vinyl moiety. The higher intensity and red-shift for the phenanthridine-based iron(II) complex are consistent with the TD-DFT calculations of these three N,C,S-pincer iron(II) complexes.

Keywords: iron complex, benzothiophene derivatives, N,C,S-tridentate ligand, phenanthridine, charge transfer transition, electronic spectrum

序論

可視領域に金属-配位子電荷移動 (MLCT) 吸収帯をもつルテニウム錯体が、色素増感太陽電池や光触媒反応の光増感剤として広く利用されてきた¹⁻³⁾。近年は地球上に豊富な元素の利用が求められており、同族の鉄を中心金属とする増感剤や有機色素の開発が進められている⁴⁻⁶⁾。鉄錯体は金属内遷移に基づく励起状態 (MC 状態) の準位が低いため、MLCT 遷

移により生じる励起状態が MC 状態を経て速やかに失活する点が問題であった^{5,6)}。そこで、強い σ 供与性配位子となる N-ヘテロ環状カルベン (NHC) が導入され、鉄錯体においても励起状態の長寿命化が可能であることが示された^{7,8)}。最近では、含窒素複素環配位子を基調とする低スピン型鉄 (II) 錯体を用いて、励起状態に関する研究が進められている^{9,10)}。

我々は図1に示すジアニオン性のN,C,S⁻三座配位子(L¹)を開発し、2つのリン配位子と1つのカルボニル配位子を有する低スピン型のN,C,S⁻ピンスー鉄(II)錯体 *trans*-[Fe(L¹)(CO)(PMe₃)₂] (1) (図2)が、400 nm 付近にMLCT遷移を含む吸収帯を示すことを見いだしている¹¹⁻¹³。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であることから、アクセプターとなるピリジン部位に芳香族置換基の導入が検討された¹⁴。その結果、ピリジン環4位に芳香族置換基を導入することで、500 nm よりも長波長側のショルダー部分で遷移確率が増大することが明らかとなった。中央のフェニル基部分をビニル基とし、ピリジン部分をキノリンに変更した配位子(L²) (図1)では、メタラサイクルのπ電子系が異なるため、大きな吸収帯の変化が予想される。実際、類似のN,C,S⁻ピンスー鉄(II)錯体 *trans*-[Fe(L²)(CO)(PMe₃)₂] (2) (図2)では、500 nm 付近に強い吸収帯が現れており、錯体1に比べて大きく長波長側にシフトしている¹⁵。

本研究では、錯体2のMLCT遷移においてアクセプター部位となるキノリン部分に変更を加え、MLCT吸収帯が受ける影響を調査した。キノリン部分をフェナントリジンに変更することでπ電子系を拡張した配位子(L³) (図1)を設計し、その鉄(II)錯体を合成した後、得られた電子吸収スペクトルを量子化学計算により評価した。

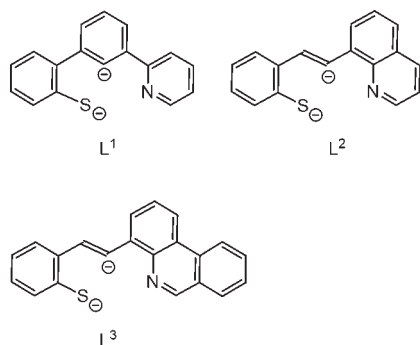


図1. N,C,S⁻三座配位子 (L¹, L², L³) の構造。

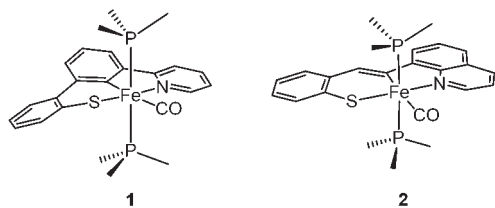


図2. N,C,S⁻三座配位子, リン配位子, カルボニル配位子をもつ鉄(II)錯体 *trans*-[Fe(L¹)(CO)(PMe₃)₂] (1) および *trans*-[Fe(L²)(CO)(PMe₃)₂] (2)。

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製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。

4-ブロモフェナントリジンは文献の方法により合成した¹⁶。ベンゾチオフェン誘導体および鉄錯体は図3に従って合成した。

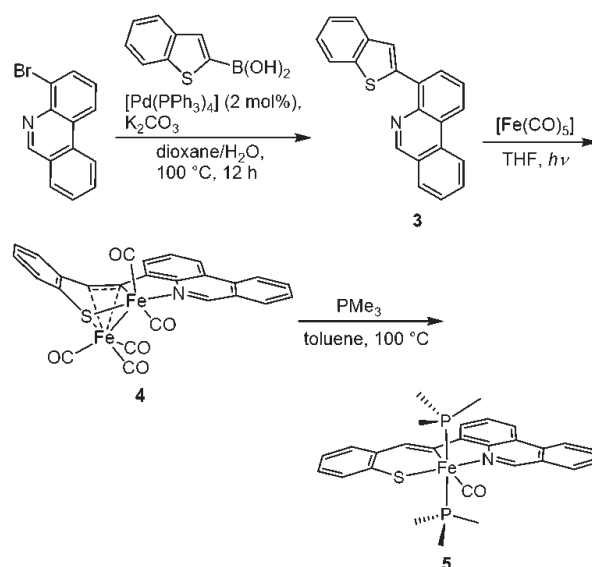


図3. 配位子前駆体3, 二核鉄錯体4, 単核鉄(II)錯体5の合成。

4-(ベンゾ[b]チオフェン-2-イル)フェナントリジン (3) の合成

炭酸カリウム (270 mg, 2.0 mmol) の水溶液 (3 mL) と 1,4-ジオキサン (12 mL) を混合し、窒素ガスを 30 分間通じた。ベンゾ[b]チオフェン-2-ボロン酸 (150 mg, 0.84 mmol)、4-ブロモフェナントリジン (200 mg, 0.77 mmol)、[Pd(PPh₃)₄] (17.8 mg, 0.015 mmol) を加え、窒素気流下、100 °C で 5 時間加熱攪拌した。得られた褐色溶液に水 (30 mL) を加えた後、ジクロロメタン (60 mL) で抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去することで褐色油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/ヘキサン = 1/1) で精製し、3 の白色固体を得た (130 mg, 54%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.43 (s, 1H), 8.67 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.61 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 8.20 (dd,

$J = 7.5, 1.2$ Hz, 1H), 8.11 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.94-7.85 (m, 3H), 7.79-7.73 (m, 2H), 7.40-7.31 (m, 2H).

二核鉄錯体 $[\text{Fe}_2(\text{L}^3)(\text{CO})_5]$ (4) の合成

窒素で満たされたグローブボックス内でテフロンコック付き石英シュレンク管に配位子前駆体 **3** (30.0 mg, 0.096 mmol)、 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (0.026 mL, 0.20 mmol)、THF (5 mL) を加えた。得られた淡黄色溶液をグローブボックスから取り出し、凍結脱気を3回行った後、高圧水銀灯で光照射を8時間行った。反応後、暗褐色溶液を減圧下で溶媒留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ジクロロメタン/ヘキサン = 2/1）で精製し、目的物を含む溶離液を濃縮した。得られた黒色固体を少量のテトラヒドロフラン（約 1 mL）に溶解し、セライトを通してろ過し、ろ液の上部にヘキサンをゆっくりと加え、 -30°C で2日間静置した。上澄み液をデカンテーションにより取り除きヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥し、錯体 **4** の黒色結晶を得た (34.5 mg, 63%)。 ^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 9.49 (s, 1H), 7.79 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.26-7.17 (m, 2H), 7.10 (dd, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1H), 7.02-6.93 (m, 3H), 6.79 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1H), 6.48 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1H), 5.88 (s, 1H).

単核鉄(II) 錯体 $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ (5) の合成

シュレンク管中で二核鉄錯体 **4** (22.5 mg, 0.040 mmol) のトルエン溶液 (4 mL) にトリメチルホスフィン (1 M トルエン溶液, 1.2 mL, 1.2 mmol) を加え、 100°C で48時間加熱攪拌した。得られた濃い赤紫色の溶液を減圧下で溶媒留去し、黒紫色の固体を得た。この固体をグローブボックス中でトルエン（約 2 mL）に溶解し、セライトを通してろ過した。ろ液を少し濃縮してヘキサンを加え、 -30°C で5日間静置した。上澄み液をデカンテーションにより取り除きヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥し、錯体 **5** の赤紫色結晶を得た (16.7 mg, 73%)。 ^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 9.46 (s, 1H), 8.59 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H), 8.34 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.94 (d, 2H), 7.75 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.35 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.33 (d, 1H), 7.20 (ddd, $J = 8.2, 6.0, 2.4$ Hz, 1H), 7.11-7.04 (m, 2H), 6.97 (td, $J = 7.3, 1.3$ Hz, 1H), 6.91 (td, $J = 7.4, 1.5$ Hz, 1H), 0.87 (t, $J = 3.7$ Hz, 18H)。 ^{31}P { ^1H } NMR (C_6D_6 , 160 MHz): δ 15.2 (s)。IR (KBr): ν cm^{-1} 1906, 1899, 1893。UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 307 (21700), 323 (21800), 420 (6400)^{sh}, 496

(12700), 640 (620)^{sh}.

X線結晶構造解析

Rigaku MicroMax-007HF/ Saturn 724 HG CCD 回折計を用いて、錯体 **5** の結晶の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 $K\alpha$ 線; $0.07 \times 0.14 \times 0.15$ mm; $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{FeNOP}_2\text{S}$; $M = 547.39$; 三斜晶系; $a = 12.373(3)$, $b = 21.848(4)$, $c = 22.004(4)$ Å, $\alpha = 70.652(10)^\circ$, $\beta = 71.220(9)^\circ$, $\gamma = 79.296(11)^\circ$; $V = 5292.7(19)$ Å³; $T = 200$ K; 空間群 $P-1$ (no. 2); $Z = 8$; $D_{\text{calcd}} = 1.374$ Mg/m³; $\mu = 0.791$ mm⁻¹; $F(000) = 2288.00$; 測定反射数 86522; 計算に用いた独立反射数 24095 ($R_{\text{int}} = 0.0913$); 精密化後の R 因子 $R1$ [$I > 2\sigma(I)$] = 0.1103, $wR2$ (all data) = 0.2380; GOF = 1.248 (CCDC 2165577)。

電気化学測定

サイクリックボルタモグラムは ALS/DY2325 バイポテンシオスタットを用いて測定した。支持電解質として Bu_4NPF_6 (0.1 M, 1 M = 1 mol dm⁻³) を含むジクロロメタン溶液を用いて錯体 **5** (5.0×10^{-4} M) の試料溶液を調製し、測定前に窒素ガスでバブリングして脱酸素した。作用電極はグラッシーカーボン電極、対極は白金線、参照電極は Ag/Ag^+ 電極 (0.01 M AgNO_3) を使用した。測定結果の電位は同じ条件で測定したフェロセンの酸化還元電位 ($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$) を基準として補正した。

結果と討論

配位子前駆体および二核鉄錯体の合成

フェナントリジン骨格を有する N,C,S- 三座配位子 L^3 (図 1) の前駆体として、4-(ベンゾ [b] チオフェン-2-イル) フェナントリジン (**3**) を設計した (図 3)。パラジウム触媒を用いたベンゾ [b] チオフェン-2-ポロン酸と 4-ブロモフェナントリジンのクロスカップリング反応により、目的の配位子前駆体 **3** を良好な収率で得た。

前駆体 **3** 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 $[\text{Fe}_2(\text{L}^3)(\text{CO})_5]$ (**4**) を得た。 ^1H NMR スペクトル (C_6D_6) において、N,C,S- 三座配位子の中央の配位炭素原子に隣接した炭素上の水素 ($\text{Fe}-\text{C}=\text{CH}$) が高磁場側 (5.88 ppm) に現れることから、そのビニル基が、もう一方の鉄中心に π 配位してい

ると考えられる。また、錯体 4 の IR スペクトルにおいて、CO 伸縮振動に帰属されるシグナルは、既に構造が決定されている L^2 を配位子とする二核鉄錯体 $[\text{Fe}_2(\text{L}^2)(\text{CO})_2]$ に類似していた。これらの結果より、錯体 4 は $\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{CO})_2$ ユニットと $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ユニットが π 配位、硫黄架橋、Fe-Fe 結合で結びつけられた構造をもつと推定した (図 3)¹⁵⁾。

N,C,S- ピンサー鉄 (II) 錯体の合成と性質

錯体 2 の合成法を参考にして、二核鉄錯体 4 とトリメチルホスフィン (PMe_3) の反応により、軸位にリン配位子を持つ N,C,S- ピンサー鉄 (II) 錯体を合成した (図 3)^{11, 15)}。二核鉄錯体のトルエン溶液に 10 当量の PMe_3 を加え、100°C で加熱攪拌すると暗赤色溶液が得られた。¹H NMR スペクトルより、N,C,S- 三座配位子と PMe_3 を 1:1 の比で含む化合物 A と 1:2 の比で含む目的錯体 *trans*- $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ (5) が共存することが分かった。 PMe_3 を追加して反応を行うと化合物 A が減少し錯体 5 が増加することから、化合物 A を中間体 $[\text{Fe}_2(\text{L}^3)(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)]$ と予想した。最終的に 30 当量の PMe_3 の存在下、100°C で 48 時間加熱し、再結晶により精製することで錯体 5 を単離した。

鉄 (II) 錯体 5 の構造を単結晶 X 線構造解析により決定した。構造は独立 4 分子として解析したが、基本的な幾何構造は同じであったため、その中の 1 つを図 4 に示した。錯体 1 や錯体 2 と同様、2 つのリン配位子は軸位を占めており、NMR スペクトルから推定される溶液中の構造と一致している。錯体 5 の鉄まわりの代表的な結合距離と結合角を錯体 2¹⁵⁾ と比較したところ、大きな違いは見られなかった (表 1)。一方、硫黄に隣接したベンゼン環とフェナントリジン環がなす二面角は、独立 4 分子の間でばらつきがみられるが (6.2(2)°, 14.5(2)°, 15.2(2)°, 14.9(2)°)、平均値は錯体 2 の 11.9(1)° に近い値となっている¹⁵⁾。

また、錯体 5 のサイクリックボルタモグラムのジ

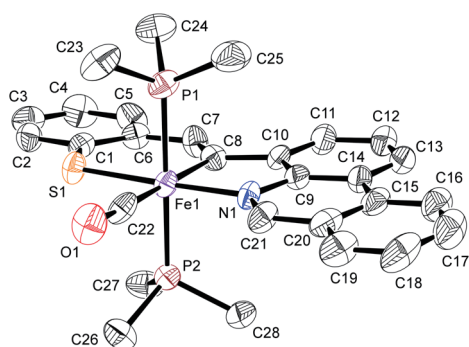


図 4. 錯体 5 の結晶構造 (独立 4 分子の 1 つ, 熱振動楕円体の確率は 50%, 水素原子は省略)。

表 1. 錯体 5 および 2 の結合長 (Å) および結合角 (°)

	5	2 ¹⁵⁾
Fe1-S1	2.2927(16)—2.2998(16)	2.2895(8)
Fe1-N1	1.988(4)—1.994(4)	1.993(2)
Fe1-P1	2.2426(16)—2.2540(17)	2.2396(8)
Fe1-P2	2.2377(16)—2.2488(17)	2.2365(8)
Fe1-C8	1.987(5)—1.997(5)	1.997(2)
Fe1-C22	1.761(6)—1.766(6)	1.767(3)
S1-Fe1-N1	176.68(13)—177.41(13)	176.86(6)
P1-Fe1-P2	173.42(6)—173.70(6)	173.63(3)
C8-Fe1-C22	179.2(2)—179.5(2)	176.53(11)
C7-C8	1.347(7)—1.361(7)	1.353(4)
C1-S1	1.756(6)—1.760(5)	1.759(3)

クロロメタン中で測定したところ、二段階の一電子酸化過程が -0.57 V および 0.45 V (vs Fc^+/Fc , Fc = フェロセン) に現れた (図 5)。これらはそれぞれ $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ および $\text{Fe}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ の酸化還元に対応し、錯体 2 に対して報告されている値 (-0.58 V, 0.46 V) と同等である¹⁵⁾。このことは、キノリン環をフェナントリジン環に変更しても、中心金属の電子的環境があまり変化しないことを示唆している。

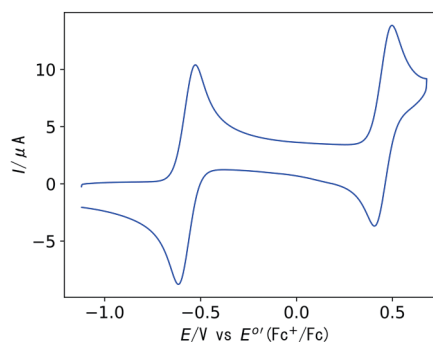


図 5. 錯体 5 (5.0×10^{-4} M) のサイクリックボルタモグラム (溶媒: CH_2Cl_2 , 走査速度: 100 mV s^{-1})。

N,C,S- ピンサー鉄 (II) 錯体の分光学的性質

錯体 1, 2, 5 のジクロロメタン溶液の紫外可視吸収スペクトルを図 6 に示す。錯体 5 においては 400-600 nm にかけて強い吸収帯が見られ、吸収極大波長 496 nm におけるモル吸光係数は $12700 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。また、より長波長側の 600-800 nm にかけて弱い吸収帯が見られる。これらの吸収帯の位置は錯体 2 と類似しており、錯体 1 に比べると大きく長波長側にシフトしている。これら錯体の可視領域の吸収波長は、N,C,S- 三座配位子と鉄からなる N-メタラサイクルと S-メタラサイクルの π 電子系により決まると考えられる。モル吸光係数に着目すると、錯体 5 は錯体 2 よりも全域にわたって大きくなっている。したがって、キノリン部位をフェナントリジンに変更したことの効果は、励起エネルギーよりも遷移確率に顕著に表れるといえる。

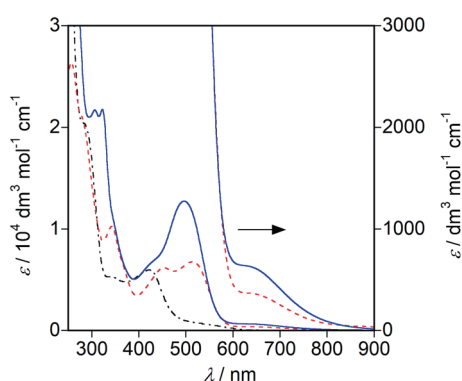


図 6. 錯体 1 (---)、錯体 2 (-·-·)、錯体 5 (-) の吸収スペクトル (溶媒: CH_2Cl_2) .

以上の結果に対して、計算化学による考察を行った。錯体 5 については密度汎関数法 (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 1 および 2 については以前に報告した結果を用いて比較した^{14, 15)}。

錯体 2 および 5 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 に示す。また、錯体 5 の代表的な分子軌道を表 2 に示す。錯体 2 および 5 においては HOMO-1 \rightarrow LUMO の成分を含む強い電荷移動遷移が 513 nm ($f = 0.1073$) および 507 nm ($f = 0.1611$) に予測される。一方、錯体 1 における HOMO-1 \rightarrow LUMO の成分を含む電荷移動遷移は 400 nm ($f = 0.0338$) に予測されている。これらの遷移はいずれもチオラトメタラサイクル周辺の軌道から含窒素複素環周辺の軌道への電荷移動遷移に帰属でき、配位子内遷移と MLCT 遷移を併せもつとみなすことができる。実際のスペクトル (図 6) においても、配位子を L¹ から L², L³ に変更すると、可視領域に観測される強い吸収帯が長波長側にシフトしており、傾向が一致している。錯体 1 では HOMO-1, LUMO とともに中央のベンゼン環上に軌道が広がっているが、錯体 2, 5 では比較的分離しており、 π 電子系の差異が明らかである。

より長波長側に観測されるショルダーも、配位子を L¹ から L², L³ に変更することで長波長側にシフトする。錯体 1 では HOMO \rightarrow LUMO+1 の成分を含む電荷移動遷移の寄与が大きいと考えられている¹⁴⁾。錯体 2 では HOMO \rightarrow LUMO+1 の成分を含む遷移は 447 nm ($f = 0.0124$) に予測されるが、錯体 5 では 561 nm ($f = 0.0095$) に予測される。一方、HOMO \rightarrow LUMO 遷移が錯体 2 では 793 nm ($f =$

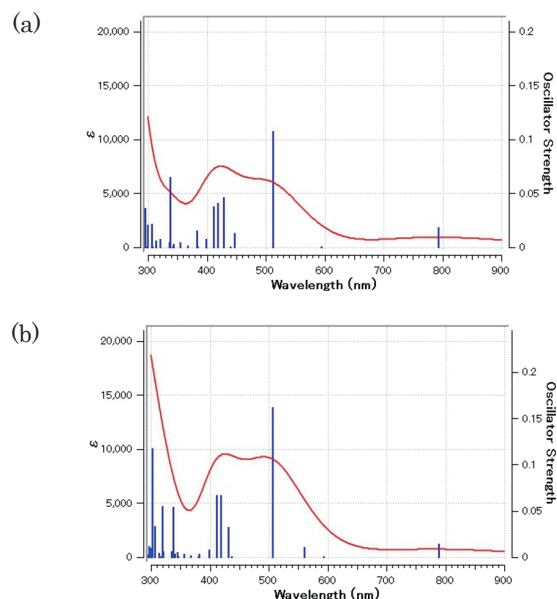


図 7. TD-DFT 計算の結果を基に描いた (a) $\text{trans-[Fe(L}^2\text{)(CO)(PMe}_3\text{)}_2\text{]}$ (2) および (b) $\text{trans-[Fe(L}^3\text{)(CO)(PMe}_3\text{)}_2\text{]}$ (5) の吸収スペクトル (半値幅: 2200 cm^{-1}) .

表 2. 錯体 5 の代表的な分子軌道 (isovalue = 0.03, atomic units).

LUMO+1 (-1.668 eV)	LUMO+1
LUMO (-2.229 eV)	LUMO
HOMO (-4.349 eV)	HOMO
HOMO-1 (-5.131 eV)	HOMO-1

0.0181)、錯体 5 では 790 nm ($f = 0.0139$) に予測される。LUMO および LUMO+1 はキノリン環あるいはフェナントリジン環上に広がる反結合性 π 軌道に相当するため、錯体 5 では π 電子系の拡張に伴い LUMO+1 のエネルギー準位が低下し、その影響が励

起エネルギーに反映されていると考えられる。

結論

フェナントリジン配位部位をもつ N,C,S-ピンサー鉄(II)錯体(5)を合成し、その電子吸収スペクトルを、ピリジン配位部位をもつ錯体(1)あるいはキノリン配位部位をもつ錯体(2)と比較した。可視領域に現れる強い吸収帯は、チオラトメタラサイクル周辺の軌道から含窒素複素環周辺の軌道への電荷移動遷移である。メタラサイクルの π 電子系が変わることで、錯体2,5の吸収帯は錯体1よりも長波長側にシフトする。また、キノリン部位をフェナントリジン部位に変更することでモル吸光係数が増大する。今後は錯体2,5の骨格を基本として、アクセプター部位への官能基の導入や励起状態寿命の評価が課題である。

謝辞

本研究は、研究課題「 π 拡張配位子を有する鉄メタラサイクル錯体の合成と光機能」に対する2021年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成(RIIS202104)の支援を受けて行われました。深く感謝いたします。

文献

- O'Regan B and Grätzel M (1991) A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**: 737-740.
- Eckenhoff WT and Eisenberg R (2012) Molecular systems for light driven hydrogen production. *Dalton Trans.* **41**: 13004-13021.
- 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.
- Mukherjee S, Bowman DN and Jakubikova E (2015) Cyclometalated Fe(II) complexes as sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Inorg. Chem.* **54**: 560-569
- Förster C and Heinze K (2020) Photophysics and photochemistry with Earth-abundant metals - fundamentals and concepts. *Chem. Soc. Rev.* **49**: 1057-1070.
- Liu Y, Persson P, Sundström V and Wärnmark K (2016) Fe N-heterocyclic carbene complexes as promising photosensitizers. *Acc. Chem. Res.* **49**: 1477-1485.
- 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) FeII hexa N-heterocyclic carbene complex with a 528 ps metal-to-ligand charge-transfer excited-state lifetime. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**: 459-463.
- 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.
- 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.
- Steube J, Burkhardt L, Pöpcke A, Moll J, Zimmer P, Schoch R, Wölper C, Heinze K, Lochbrunner S and Bauer M (2019) Excited-state kinetics of an air-stable cyclometalated iron(II) complex. *Chem. Eur. J.* **25**: 11826-11830.
- Hirotsu M, Santo K, Tsuboi C and Isamu K (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.
- 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.
- 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.
- Kawarai K, Nakajima H, Ito A, Isoda S and Hirotsu M (2020) Synthesis and spectroscopic properties of N,C,S-pincer iron complexes bearing an aromatic substituent. *Sci. J. Kanagawa Univ.* **31**: 65-73.
- Masuda Y, Yagami Y, Nakazawa K and Hirotsu M (2020) Iron carbonyl complexes containing N,C,S-tridentate ligands with quinoline, vinyl, and benzenethiolate units. *Organometallics* **39**: 4051-4060.
- Mondal R, Giesbrecht PK and Herbert DE (2016) Nickel(II), copper(I) and zinc(II) complexes supported by a (4-diphenylphosphino)phenanthridine ligand. *Polyhedron* **108**: 156-162.