

# 超高速分光を用いた 新規ユビキタス金属錯体の光機能の学理構築

小川 知弘\*

## Photoactive Ubiquitous Metal Complexes Designed by Ultrafast Spectroscopy

Tomohiro OGAWA\*

Photoactive first-row transition metal complexes gain significant attention as alternatives to the precious metal complexes utilized in diverse photo-related applications. Especially, Iron complexes are particularly important as a first-row congener of well-established Ru polypyridyl complexes and the most abundant transition metal element. To extend photoexcited states of transition metal complexes, N-heterocyclic carbenes are an important class of ligands due to the strong ligand field, which decelerates deactivation of photoexcited states through d-d excited states. However, divalent Fe hexa-NHC complexes are usually unstable under air and oxidized to Fe(III) states. Here, we sought molecular design principles to stabilize Fe(II) hexa-NHC complexes under air, and its ultrafast spectroscopic analysis was conducted to reveal the important factors towards long-lived photoactive Fe(II) complexes.

### 1. 研究背景と目的

貴金属錯体を用いた光機能性物質は、長寿命かつ高効率な発光を示すなど、特異な光物性より有機ELの発光体や太陽電池の色素、バイオイメージングなど光が関連する様々な用途において用いられる。そのような励起状態は貴金属のd軌道の特性が重要であり、良く用いられるRuやIr、Ptなどの錯体の中心金属を安価な同族の第一周期の遷移金属イオンであるFe、CoやNiといった元素で置き換えることが望まれている(図1)。<sup>1</sup>単純に置き換えるだけでは、イオン半径の小ささに起因する配位子場分裂の低下により、低エネルギーなd-d励起状態の生成を経てサブピコ秒で失活する。<sup>2</sup>

特に、光化学において極めて重要な位置を持つ[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>(bpy = 2,2'-bipyridine)の同族元素かつ、第一周期の遷移金属の中で最も地殻埋蔵量の豊富なFeは非常に重要な位置を占めている。しかしながら、日本国内においてそのようなユビキタスな第一周期遷移金属錯体の光励起状態を研究する研究者はおらず、新たな分子設計指針と超高速時間分解分光に立脚した研究を展開することが望まれている。本研究では、その配位子場が強いFe錯体の合成と超高速時間分解分光による解析を組み合わせることで、Ru(II)錯体と同様にFe(II)錯体の金属から配位子への電荷移動遷移状態である metal-to-ligand charge transfer state (MLCT 状態)の励起寿命を長くする分子設計指針を探求を目的としている。

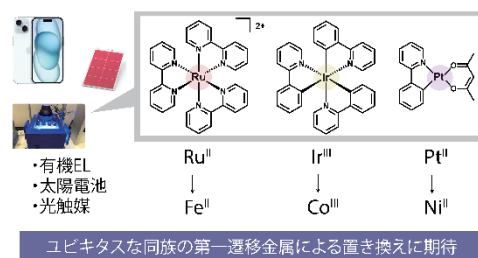


図1 貴金属錯体と第一周期遷移金属による置き換え。

### 2. 研究指針と狙い

近年、強力な配位子場を与えるN-ヘテロ環状カルベン配位子(NHC)を用いることで、金属錯体の光励起状態の失活の主因となるd-d状態の形成をエネルギー的に不利にする設計指針が注目されている。しかしながら、Fe錯体で六配位八面体構造を与えるNHC配位子を用いる場合、その非常に強い電子供与能により、中心金属が酸化されやすくなり、Ru(II)と同電子配置であるd<sup>6</sup>電子配置のFe(II)は空気中で酸化を受けFe(III)となってしまうd<sup>5</sup>電子配置となる。そのため、Fe(II)錯体は大気下で扱えずに、研究進捗の大きな妨げとなっていた。そこで本研究では、強い配位子場を与えるNHC構造を持ちながらも、空気中で安定な二価種を合成することを試みた。

2026年2月27日 受理

\* 豊田理研スカラー

九州大学大学院理学研究院化学部門

### 3. 結果と考察

空气中で安定な Fe(II) 錯体の NHC を得るための新たな分子設計指針を探索するために、NHC の中でもやや弱い配位子場を与えるトリアゾールを基盤とした Fe-ヘキサ NHC 錯体の合成を試みた(図 2)。合成は Fe-ヘキサカルベン錯体が得られる条件を参考に行った。得られた錯体の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルは、Fe(III) に特徴的な常磁性シフトは見られず、低スピン  $d^6$  電子配置の Fe(II) 錯体と同様のスペクトルを示した。また、得られた単結晶 X 線構造解析結果をみると、カウンターアニオンである  $\text{PF}_6^-$  イオンが錯体に対し 2 個導入されていることから、Fe(II) 錯体が室温で安定に合成されたことが支持された。得られた  $\text{Fe}^{\text{III}}$  の酸化還元電位は  $0.33\text{ V}$  (vs  $\text{Fc}^{+/0}$ ) であり(図 3)、これは、他の Fe-NHC 錯体 ( $-1.2 \sim -0.38\text{ V}$ ) と比較して非常に安定化されている。 $^3$  吸収スペクトルは、可視光領域にはほとんど吸収帯を持たず、紫外域にのみ強い MLCT 吸収を有する。電気化学的な酸化による UV-vis 吸収スペクトルの変化を見ると、Fe(III) 錯体に特徴的な LMCT 吸収帯を可視域にもつ。

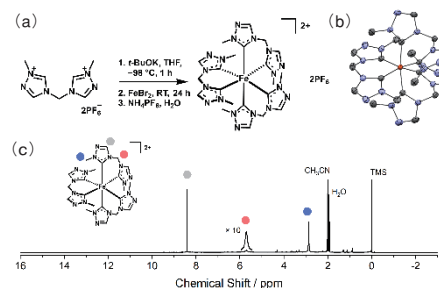


図 2 Fe(II)ヘキサNHC錯体の合成と同定。

このような安定化された Fe(II) 錯体を得られた一方で、この大きく安定化された二価種は、トリアゾールを基盤とする NHC 配位子の配位子場が弱くなっていることを示唆している。この光励起状態が Fe-NHC 錯体の特徴を持つか、弱い配位子場の Fe-bpy 錯体と類似

した特性を持つかが重要となる。そこで、フェムト秒パルスレーザーを用いた超高速時間分解分光によりその光励起状態を解析した(図 4)。UV-vis 領域のポンププローブ法による過渡吸収測定の結果を X に示す、紫外光による MLCT 吸収帯を励起したところ、励起直後から 3 ps までに大きな励起状態吸収が急激に減衰し、残った弱い励起状態の吸収帯が 40 ps 程度で基底状態に戻ることがわかる。酸化種の UV-vis スペクトルより、この励起状態の吸収が MLCT 状態における形式的に酸化

された Fe(III) 状態で見られる LMCT 吸収帯であることが強く示唆され、この吸収帯を持つ 1.4 ps の寿命を有する早い成分が  $^3\text{MLCT}$  状態の励起寿命であると帰属した。そののちの 26 ps の寿命で基底状態に戻る弱い吸収帯を持つ励起状態は、これまでの知見および TDDFT 計算により  $^3d-d$  状態と帰属した。この速い  $d-d$  の失活過程は、電気化学的に還元して得られた Fe(II) のイミダゾールを基盤とする NHC 錯体と類似しており、酸化還元特性は大きく異なるものの、励起状態の特性から、Fe(II)-NHC 錯体の強い配位子場の特徴を保持したまま、Fe(II) 状態を安定化することができたと提案している。これらの結果は、投稿論文としてまとめ、アメリカ化学会の *Inorg Chem.* に掲載されている。<sup>4</sup>

### 4. 今後の展望

このほかにも、新規の配位子設計による三重項励起状態の長寿命化が見られている錯体が多数得られてきている。本研究成果の可視光吸収能の獲得やより剛直な配位子となるような化学修飾により、鉄やコバルトといった貴金属よりもはるかに豊富な金属イオンで強発光性のりん光を得られる展望が見えてきている。

### REFERENCES

- 1) C. Wegeberg and O. S. Wenger, *JACS Au*, **1** (2021) 1860-1876.
- 2) J. K. McCusker, *Science*, **363** (2019) 484-488.
- 3) K. S. Kjær, *et al. Science*, **363** (2019) 249-253.
- 4) T. Wakabayashi, T. Ogawa, *et al., Inorg Chem.*, **65** (2026) 767-775.

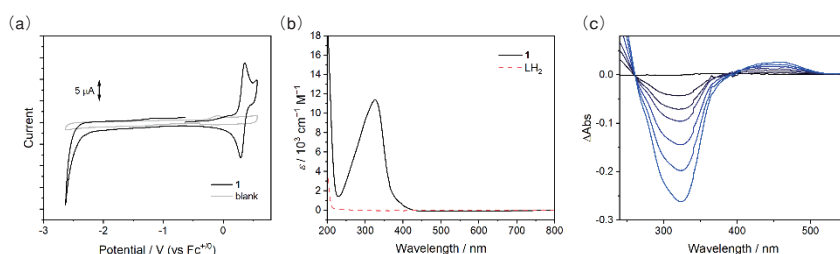


図 3 得られた錯体の電気化学的および分光学的特性。

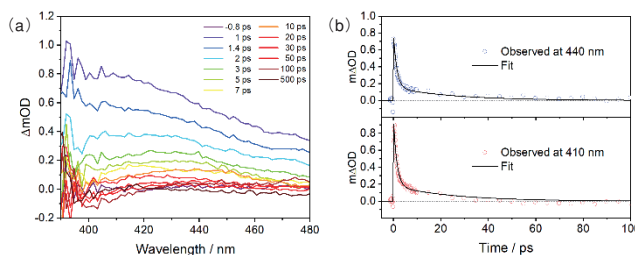


図 4 フェムト秒過渡吸収測定の結果。