

[Fe II/III(bpy)(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-/</sup>錯体の水素結合と電子状態

(北里大院・理) 鈴木 健太郎 松沢 英世 岩橋 槇夫

【序論】 [Fe<sup>II</sup>dmbpy(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) は可視部にdmbpyからFe(dπ<sup>6</sup>)への電荷移動(MbCT)吸収帯を示し、[Fe<sup>III</sup>dmbpy(CN)<sub>4</sub>]はdmbpy からFe(dπ<sup>5</sup>)への電荷移動(bMCT)吸収帯を示す。溶媒を非プロトン性溶媒から水にすると、CN配位子への水の水素結合によりMbCT吸収帯は約 6000cm<sup>-1</sup>高波数シフトし、bMCT吸収帯は約 1500cm<sup>-1</sup>低波数シフトする。我々の研究において[Fe<sup>II/III</sup> dmbpy(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-/</sup>の電子吸収スペクトルと酸化還元電位の測定結果から水溶液中ではFe(II)錯体は四個、Fe(III)錯体は二個の水分子が水素結合していると推測した。bMCT遷移に關与するFe(dπ<sup>5</sup>)の電子構造は、dπ<sup>5</sup>電子系のスピン軌道相互作用と配位子場の効果で決まる。本研究はCN配位子に対する水素結合がどのようにbMCT遷移のシフトと遷移強度に關係しているのか、その具体的な電子構造を明らかにすることを目的とする。本研究では最初に、Fe(dπ<sup>5</sup>)電子構造に与える水素結合の効果について知見を得る目的で、[Fe bpy(CN)<sub>4</sub>]錯体の結晶構造解析とESRスペクトルの測定を行った。

【実験】文献<sup>1)</sup>の方法に基づきK<sub>2</sub>[Fe<sup>II</sup>(dmbpy)(CN)<sub>4</sub>]を合成し、得られたK<sub>2</sub>[Fe<sup>II</sup>(dmbpy)(CN)<sub>4</sub>]の水溶液をEt<sub>4</sub>N<sup>+</sup>型に調整した陽イオン交換樹脂(アンバーライトIR120Na)に通液することによって (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sup>II</sup>(dmbpy)(CN)<sub>4</sub>]を得た。Fe(III)錯体は、Fe(II)錯体の水溶液に塩素ガスを吹き込み酸化し、Et<sub>4</sub>NCl水溶液を滴下することにより(Et<sub>4</sub>N) [Fe<sup>III</sup>(dmbpy)(CN)<sub>4</sub>]を得た。(Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sup>II</sup>(dmbpy)(CN)<sub>4</sub>]、(Et<sub>4</sub>N)[Fe<sup>III</sup>(dmbpy)(CN)<sub>4</sub>]の水、CH<sub>3</sub>CN中における電子吸収スペクトル、磁気円二色性を測定した。またdmbpyの代わりにbpyを用い、同様の合成法にて(Et<sub>4</sub>N)[Fe<sup>III</sup>(bpy)(CN)<sub>4</sub>]・3H<sub>2</sub>O、(Pr<sub>4</sub>N)[Fe<sup>III</sup>(bpy)(CN)<sub>4</sub>]・2H<sub>2</sub>O、(Bu<sub>4</sub>N)[Fe<sup>III</sup>(bpy)(CN)<sub>4</sub>]を合成した。また塩素酸化後の水溶液に希塩酸を滴下することによって(H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>[Fe bpy(CN)<sub>4</sub>]・H<sub>2</sub>Oを単離した。Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>塩、Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>塩、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>塩それぞれについてX線結晶構造解析を行った。ESRスペクトルはメノウ乳鉢ですりつぶし、粉末にしたものを液体窒素温度で測定した。

【結果・考察】Fe(II/III)錯体の水、CH<sub>3</sub>CN中における電子吸収スペクトル、磁気円二色性をFig.1 に示す。水溶液中で、両錯体ともに、MbCT吸収帯、bMCT吸収帯はスペクトルが大きなシフトを示すが、シフトの向きは反対であり、大きさはFe(II)錯体に比べてFe(III)錯体は約 1/4 である。またFe(II)錯体が非常に大きなモル吸光係数を示すのに対し、Fe(III)錯体のモル吸光係数の値は非常に小さくなっている。Fe(III)錯体のX線結晶解析によると、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>塩、Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>塩、Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>塩の結晶はいずれも空間群P2<sub>1</sub>/n (Z = 4)に属し、いずれの錯体もCN基に対する水素結合が観られた。錯体の構造を錯体周りの水素結合の様子とともにFig.2 に示す。結晶の粉末試料で測定したESRスペクトルをFig.3 に示す。結晶状態においてそれぞれ異なるスペクトルが得られた。これはX線結晶構造解析によって明らかになった結晶中におけるCN基に対する水素結合の違いが

d<sub>xy</sub>軌道の電子状態に異なる影響を与えたためだと考えられる。スペクトルより得られたg値はそれぞれH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>塩: g<sub>1</sub> = 2.57, g<sub>2</sub> = 2.39, g<sub>3</sub> = 1.64, Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>塩: g<sub>1</sub> = 2.77, g<sub>2</sub> = 2.48, g<sub>3</sub> = 1.56, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>塩: g<sub>1</sub> = 2.67, g<sub>2</sub> = 2.49, g<sub>3</sub> = 1.63であった。得られたg値の解析から基底状態はいずれも<sup>2</sup>A<sub>1</sub>であることが分かった(電子孔はd<sub>xy</sub>軌道にある)。得られたKramers二重項の構造(エネルギー準位)は、配位子(bpyおよびCN)の 供与の効果が基底状態のキャラクターの逆転を十分起こしうることを示している。Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>塩の場合、<sup>2</sup>A<sub>2</sub>(および<sup>2</sup>B<sub>2</sub>)状態(d<sub>yz</sub>, d<sub>zx</sub>に電子孔がある状態)の安定化(<sup>2</sup>A<sub>1</sub>との接近)が他の錯体よりも約100cm<sup>-1</sup>大きいことが分かった。このこととX線結晶構造解析から明らかになった錯体のCN基に対する水素結合の構造から、CN(eq)に対する水素結合はCN(eq)からFe(d<sub>xy</sub>)へのπ供与を抑制して基底<sup>2</sup>A<sub>1</sub>状態を安定化するが、CN(eq)に対する水素結合が弱まると、<sup>2</sup>A<sub>1</sub>状態の不安定化(<sup>2</sup>A<sub>2</sub>, <sup>2</sup>B<sub>2</sub>の安定化)が起こると考えられる。溶液状態でのESRスペクトルについても報告する予定である。

1) Schilt, A.A. *J.Am.Chem.Soc.* **1960**, 82, 3000-3005

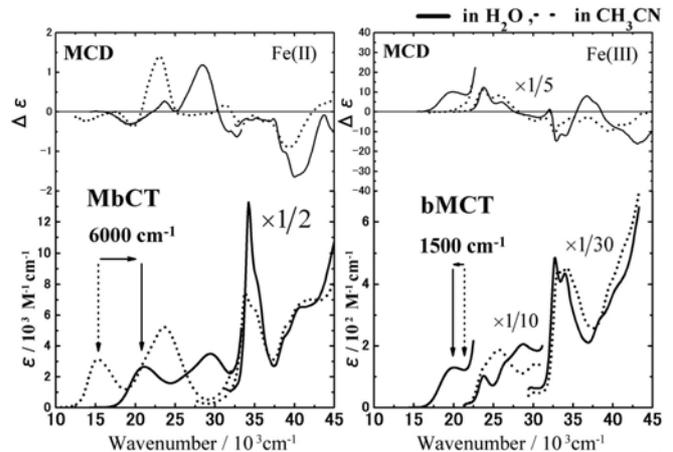


Fig. 1 Absorption and MCD spectra of  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{dmbpy})(\text{CN})_4]^{2-}$

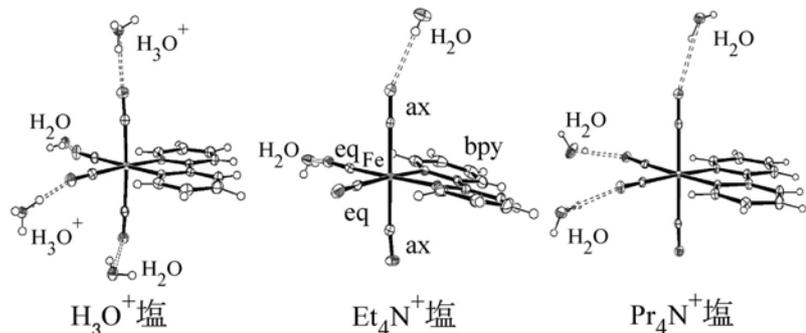


Fig. 2  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{bpy}(\text{CN})_4]^-$  結晶で観られる水素結合

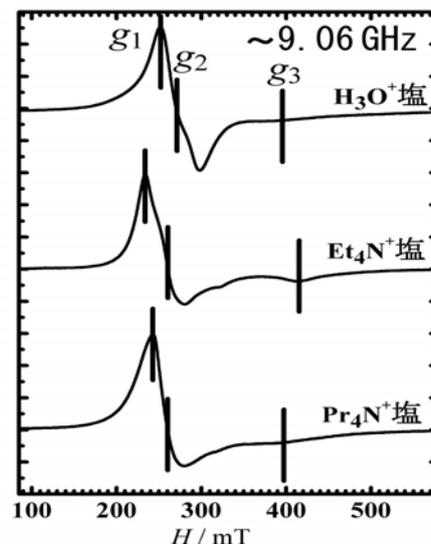


Fig. 3  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{bpy}(\text{CN})_4]^-$  のESR