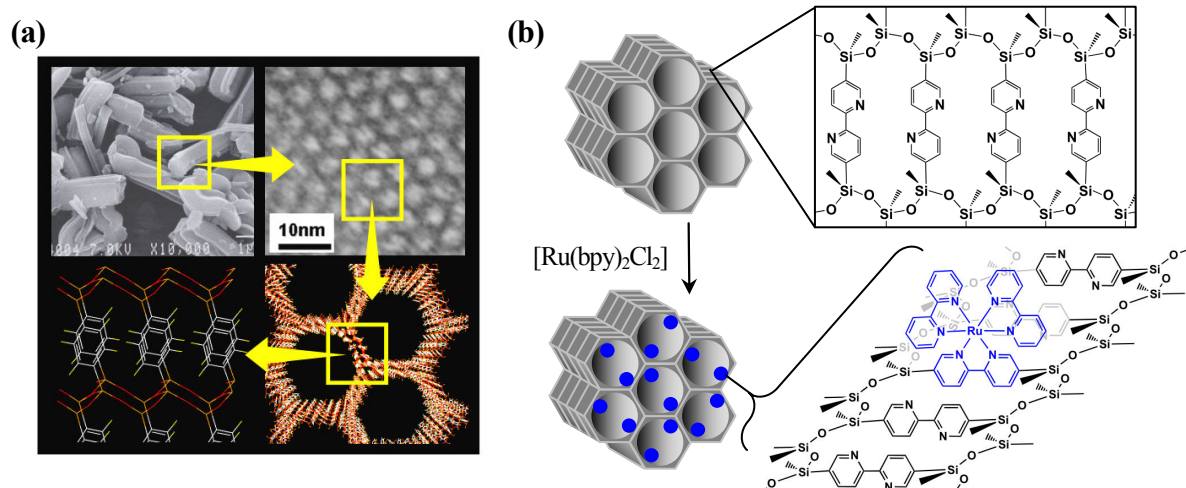


## メソ多孔有機シリカの細孔表面に形成された金属錯体の構造解析

(豊田中研<sup>1</sup>, ACT-C<sup>2</sup>, 岡山大院医歯薬<sup>3</sup>, 名大院理<sup>4</sup>, 分子研<sup>5</sup>, 名大物国セ<sup>6</sup>)○白井聡一<sup>1,2</sup>, 前川佳史<sup>1,2</sup>, 脇稔<sup>3</sup>, 邨次智<sup>4,5</sup>, 唯美津木<sup>5,6</sup>, 稲垣伸二<sup>1,2</sup>

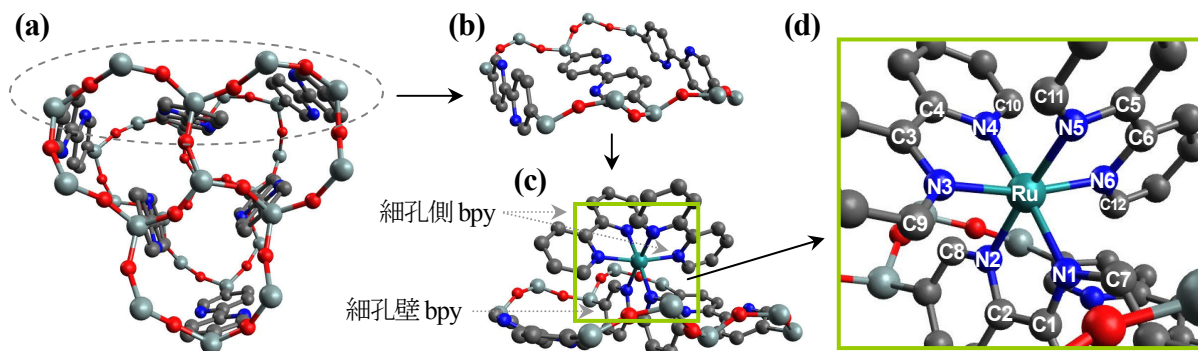
shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

**【緒言】** メソ多孔有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica, PMO) は規則正しい細孔構造と、有機基が均一かつ密に分布した細孔壁を有する新規な多孔質材料である (Figure 1(a))。細孔壁に組み込む有機基は、対応する有機シラン前駆体を原料として用いることにより、任意に選択可能である。最近、この特徴を活かし、金属配位子を有機基とする PMO が合成された[1][2]。このような PMO の細孔表面には、錯形成により様々な物性を付与できることから、細孔構造との組み合わせによる多彩な機能の発現が期待できる (Figure 1(b))。ここで、細孔表面における錯形成の副次的効果として、近傍の有機基・シリカ骨格の影響を受けた錯体が、均一系と異なる歪んだ構造をとる可能性がある。分子構造の歪みは、電子状態の変化につながり、歪みの無い構造とは異なる物性を与え得る。我々は、この歪みを制御することにより、新奇な高活性触媒・光触媒の創生に取り組む。その一環として、本研究ではピピリジン (bpy) を有機基とする PMO (BPy-PMO) の細孔表面に形成された Ru 錯体のモデルについて量子化学計算を行い、広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) の結果と比較することにより、その構造を推定した。



**Figure 1.** (a) TEM and schematic images of PMO. (b) Schematic image of BPy-PMO with Ru complexes on the pore wall surfaces.

**【計算の詳細】** PMO 細孔壁の一部を切り出した構造に相当する対称性の高いクラスターモデル (Figure 2(a)) を構築し、その構造を最適化した。次に、3 個の bpy をシリカ骨格部位を含めてクラスターから切り出し、生じる未結合手を水素原子で終端して BPy-PMO 細孔表面のモデルとした (Figure 2(b))。最後に、中央の bpy (細孔壁 bpy) に  $Ru(bpy)_2$  を配位させて細孔表面 Ru 錯体のモデル (Figure 2(c)) とし、構造を最適化した。その際、骨格部位の Si 原子位置を固定し、シリカ骨格の剛直性を近似的に考慮した。計算手法として B3LYP を用いた。基底関数系として Ru, C, N, H 原子に Lan12dz, Si, O 原子に 6-31G(d) を用いた。同レベルの計算法を用いて  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  を計算し、構造を比較した。中心金属である Ru と Ru 第一配位圏の N 原子および Ru 第二配位圏の C 原子との原子間距離を、歪みを評価するパラメータとした。全ての計算は、Gaussian09 を用いて行った。



**Figure 2.** Construction of the model of Ru complex on the pore-wall surface; (a) a large model with  $C_3$  symmetry, (b) a model of pore-wall surface, (c) model of Ru complex on the pore-wall surface and (d) atom IDs.

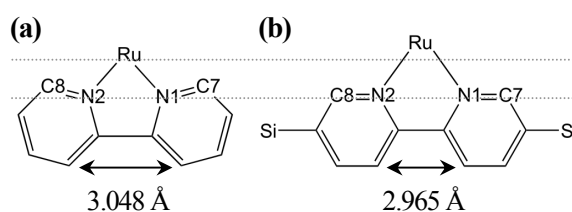
**【結果および考察】** Ru 配位 bpy に関する原子間距離の計算値を Table 1 に示す。第一・第二配位圏ともに、Ru と細孔壁 bpy の原子 N1, N2, C7, C8 との原子間距離が  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  に対して増大している。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の bpy および細孔壁 bpy の分子構造の概念図を Figure 3 に示す。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  では弓なりの構造なのに対し、細孔表面 Ru 錯体では直線的な構造となっており、C7, C8 との距離増大がより大幅となる。EXAFS により求められた第一・第二配位圏の原子数を Table 2 に示す。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  に対し、細孔表面錯体では原子数が減少する傾向があり、特に第二配位圏では顕著である。配位原子数の減少は、配位圏にある原子のうちの幾つかが  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  に比べて Ru より遠ざかっていることを示唆するため、実験結果は計算と定性的に整合している。以上より、Ru 錯体の上下方向(細孔壁に対して垂直の方向)に歪んだ分子構造が予測された。原子間距離の増大は、歪みが細孔側配位子と細孔壁との反発的相互作用に起因することを示唆する。この反発的相互作用を利用し、さらに大幅な歪みを誘起する分子設計に着手している。また、電子状態に対する歪みの影響の理論的予測も進めており、当日併せて発表する。

### 【参考文献】

- [1] Waki, M.; Mizoshita, N.; Tani, T.; Inagaki, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11667.  
 [2] Waki, M.; Mizoshita, N.; Maegawa, Y.; Hasegawa, T.; Tani, T.; Shimada, T.; Inagaki, S. *Chem. -Eur. J.* **2012**, 18, 1992.

**Table 1:** Calculated inter-atomic distances for the first (CS1) and second coordination sphere (CS2). Differences from those of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  are in parenthesis.

	CS1	CS2	
	inter-atomic distance (Å)	inter-atomic distance (Å)	
Ru-N1	<b>2.129 (+0.029)</b>	Ru-C1	2.976 (+0.008)
Ru-N2	<b>2.134 (+0.034)</b>	Ru-C2	2.976 (+0.008)
Ru-N3	2.109 (+0.009)	Ru-C3	2.970 (+0.002)
Ru-N4	2.101 (+0.001)	Ru-C4	2.972 (+0.004)
Ru-N5	2.099 (-0.001)	Ru-C5	2.970 (+0.002)
Ru-N6	2.108 (+0.008)	Ru-C6	2.968 (+0.000)
		Ru-C7	<b>3.144 (+0.049)</b>
		Ru-C8	<b>3.150 (+0.055)</b>
		Ru-C9	3.106 (+0.011)
		Ru-C10	3.095 (+0.000)
		Ru-C11	3.092 (-0.003)
		Ru-C12	3.107 (+0.012)



**Figure 3.** Schematic image of the molecular structure of bpy ligands in (a)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  and (b) the Ru complex on the pore-wall surface.

**Table 2:** Number of atoms in the first (CS1) and second coordination sphere (CS2) determined by EXAFS.

	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	Complex on the pore wall
CS1	$6.0 \pm 1.1$	$5.8 \pm 0.3$
CS2	$11.5 \pm 5.0$	$9.6 \pm 1.4$