

1P127 メソ細孔有機シリカの細孔表面に形成された Re 錯体の電子状態解析

(豊田中研, ACT-C) ○白井 聡一・山田 有理・前川 佳史・稲垣 伸二

Quantum Chemical Studies on the Electronic States of Re-complex Formed on the Pore-Wall Surface of Mesoporous Organosilica Hybrids.

(TCRDL, ACT-C) ○Soichi Shirai, Uri Yamada, Yoshifumi Maegawa and Shinji Inagaki

【緒言】 メソ多孔有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica hybrid, PMO) は規則正しい細孔構造と有機基が均一かつ密に導入された細孔壁を有する新規な材料である[1]。最近、代表的な金属配位子であるピリジン (bpy) を有機基とする PMO (BPy-PMO) が合成された (Figure 1) [2]。BPy-PMO は、細孔表面における錯形成により多彩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新たな機能性材料の創出が期待されている。BPy-PMO の細孔表面に $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (Figure 2(a)) を形成した Re-BPy-PMO (Figure 2(b)) は、錯体の高密度な集積と細孔構造由来の広い表面積により、均一系を超える高効率の CO_2 還元光触媒となる可能性がある。一方、Re-BPy-PMO は、均一系錯体 (370 nm in DMF) より長波長 (394 nm) の MLCT (Metal-to-Ligand Charge Transfer) 吸収を示すことから、錯体が均一系とは異なる電子状態をとっていると考えられる。電子状態の変化は、機能の増進あるいは均一系には無い特異な機能の発現につながる可能性があるため、その機構解明は重要である。そこで、本研究では量子化学計算を用いて $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ の MLCT 励起状態を詳細に解析し、長波長化の機構を推定した。

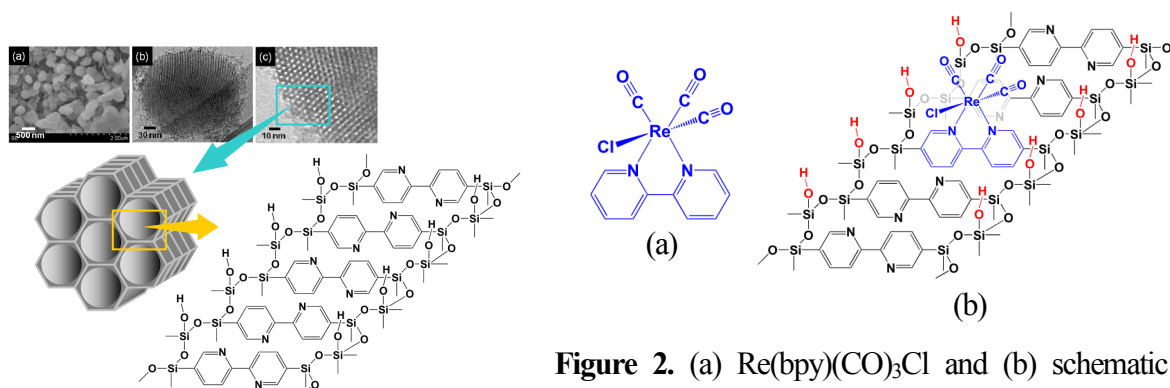


Figure 1. Schematic image of BPy-PMO.

Figure 2. (a) $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ and (b) schematic image of the Re complex formed on the pore-wall for Re-BPy-PMO.

【計算の詳細】 密度汎関数法 (DFT) を用い、基底状態について構造最適化後、時間依存 DFT (TD-DFT) を用いて MLCT 励起状態を計算した。汎関数として B3LYP を用いた。また、基底関数系として Re に LanL2DZ, それ以外の元素に 6-31G(d) を用いた。全ての計算は Gaussian09 を用いて行った。

①細孔表面錯体の bpy 配位子は、シリカ骨格と共有結合しており、その電子的影響を受ける。すなわち、シリカ骨格の置換基効果が MLCT 吸収長波長化の原因である可能性がある。そこで、bpy 配位子の 5,5'位に置換基 R (R=SiH₃, SiMe₃, Si(OH)₃, Si(OMe)₃) を導入した $\text{Re}(5,5'\text{-R}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (Figure 3) の MLCT 励起エネルギーを計算した。連続誘電体モデル (PCM) を用い、溶媒 (アセトニトリル) の影響を考慮した計算も行った。

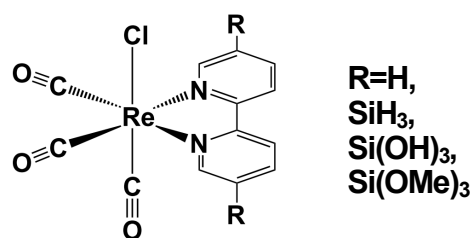


Figure 3. $\text{Re}(5,5'\text{-R}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$

② $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ の MLCT 励起エネルギーに強く影響しうる因子として、溶媒効果が挙げられる[3]。そこで、連続誘電体モデル (PCM) を用い、溶媒の影響を詳細に解析した。また、溶媒分子 (アセトニトリル) をあらわに扱ったモデル (Figure 4) による計算も行った。

【結果および考察】 ①R の導入により、MLCT 励起エネルギーが低下 (吸収波長が長波長化) する傾向が予測された (Table 1)。シリカ骨格の電子的性質がこれらの R に近いと仮定すると、 Re-BPy-PMO の均一系 (アセトニトリル中で 370 nm) より長波長の MLCT 吸収 (394 nm) は、置換基効果として説明できる。

②溶媒の比誘電率 ϵ_r が高いほど励起エネルギーが増大する傾向が見られ、実験値[4]と対応した (Table 2)。 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ は、基底状態において大きな双極子モーメントを有するため、溶媒との相互作用により、基底状態が MLCT 励起状態に対して相対的に安定化され、励起エネルギーが増大する。相互作用は ϵ_r が高いほど強いいため、より大幅な増大が起こる。励起エネルギーの変化は、 ϵ_r の低い領域においてより顕著と予測された。一方、溶媒分子をあらわに扱った計算の結果 (Table 3)、励起エネルギーは、相互作用する溶媒分子の数によって顕著に変化した。細孔表面の錯体では、bpy 配位子が細孔壁の一部であるため、溶媒分子は bpy の近傍には接近しづらい。ゆえに Re-BPy-PMO における錯体と溶媒との相互作用は $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (均一系) より小さい、と仮定すると、MLCT 吸収波長はより長波長となりえる。

【結論】 ①②の結果より、MLCT 吸収の長波長化は、シリカ骨格の電子的影響および細孔表面の構造に起因する錯体と溶媒分子との相互作用阻害の 2 つの機構により生じていると予測された。その他の結果は当日発表する。

参考文献

- [1] (a) Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611. (b) Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Nature* **2002**, 416, 304.
 [2] Waki, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4003.
 [3] Vlček, A.; Zálíš, S. *J. Phys. Chem., A* **2005**, 109, 2991.
 [4] Heydová, R.; Gindensperger, E.; Romano, R.; Sýkora, J.; Vlček, Jr., A.; Zálíš, S.; Daniel, C. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 11319.

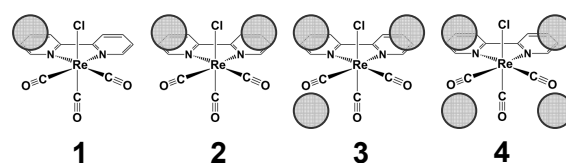


Figure 4. Models of $\text{Re}(5,5'\text{-R}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ interacting with solvent molecules. Solvent molecules are represented by circles.

Table 1. Calculated MLCT excitation energies of $\text{Re}(5,5'\text{-R}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ in eV (values shown in parentheses are wavelengths)

R	gas	CH_3CN
H	2.30 (539.0)	3.11 (398.6)
SiH_3	2.14 (579.3)	2.93 (423.1)
$\text{Si}(\text{OH})_3$	2.20 (563.5)	2.94 (421.7)
$\text{Si}(\text{OMe})_3$	2.26 (548.6)	2.93 (423.1)

Table 2. Dielectric constants (ϵ_r) of solvent, calculated and experimental MLCT excitation energies (eV) of $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (values shown in parentheses are wavelengths)

R	ϵ_r	E_{MLCT}	
		calc.	exptl.
gas	1.00	2.30 (539.0)	
toluene	2.47	2.70 (459.2)	(403)
chloroform	4.71	2.89 (429.0)	
CH_2Cl_2	8.93	2.99 (414.6)	(387)
acetonitrile	35.7	3.11 (398.6)	(370)

Table 3. Calculated and experimental MLCT excitation energies (eV) (values shown in parentheses are wavelengths).

system	E_{MLCT}
$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$	2.30 (539.0)
1	2.53 (490.0)
2	2.73 (454.1)
3	2.87 (432.0)
4	3.01 (411.9)
PCM (CH_3CN)	3.11 (398.6)
Exptl. (CH_3CN)	(370)