

2P057

計算と実験の連携によるピリジンシリカ細孔表面に形成された 金属錯体の電子状態解析とその制御

(豊田中研)○白井 聡一・後藤 康友・前川 佳史・脇 稔・稲垣 伸二

Analysis and control of electronic state of Ru- and Re-complexes formed on surface of BPy-PMO: interplay between computation and experiments.

(TCRDL) Soichi Shirai, Yasutomo Goto, Yoshifumi Maegawa, Minoru Waki and Shinji Inagaki.

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、メソサイズの細孔が規則正しく配列した多孔構造と有機基が均一かつ密に導入された細孔壁を併せ持つ多孔性材料である[1]。細孔壁に導入される有機基は、対応する前駆体より PMO を合成することにより、任意に選択できる。この特徴を活かし、最近、2,2'-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機能を細孔に付与可能なことから、多孔構造との組み合わせによる従来に無い機能性材料の創出が期待されている。BPy-PMO 細孔表面に形成された金属錯体は、その配位子のひとつが PMO の bpy 有機基となるため、Si-C 結合を介して細孔表面 (シリカ骨格, SiOH 基, 有機基など) から電子的影響を受ける (Figure 2)。それによる電子状態の変化を解明・制御することは、高機能化の鍵となりうる。細孔表面錯体の電子状態は、種々の置換基を導入した均一系錯体との吸収スペクトルの比較により推定しようが、そのためにはまず均一系錯体における置換基と電子状態の相関を明らかにしておく必要がある。そこで、本研究では BPy-PMO 細孔表面での形成が確認されている $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ および $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ について、bpy 配位子に置換基 X を導入した錯体 (Figure 3) の量子化学計算を行い、金属-配位子間電子移動 (Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT) 遷移の吸収波長に対する X の影響を理論的に解析した。

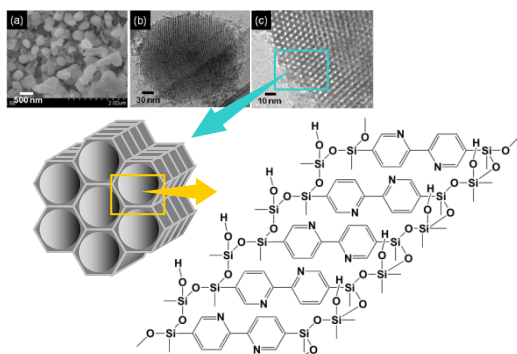


Figure 1. Schematic image of BPy-PMO.

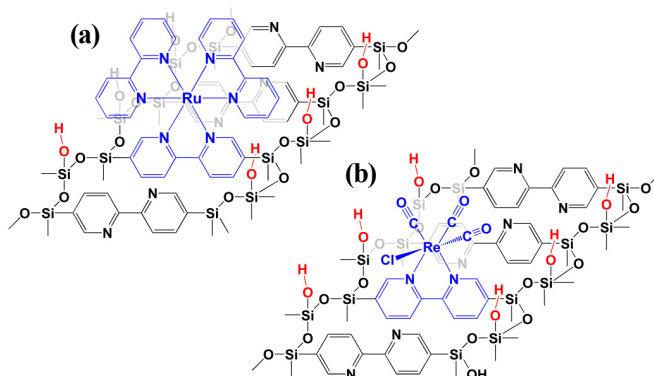


Figure 2. Schematic images of (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and (b) $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ formed on the pore-wall of BPy-PMO.

【計算の詳細】 Figure 3 に示す錯体について、B3LYP を汎関数とする分子構造を最適化後、TDDFT を用いて励起状態を計算した。TDDFT の汎関数として、 $[\text{Ru}(4,4'\text{-X}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ (以下 **RU**) では B3LYP、 $\text{Re}(4,4'\text{-X}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (以下 **RE**) では CAM-B3LYP を用いた。また、基底関数系として Ru および Re には def2-TZVPP、それ以外の原子

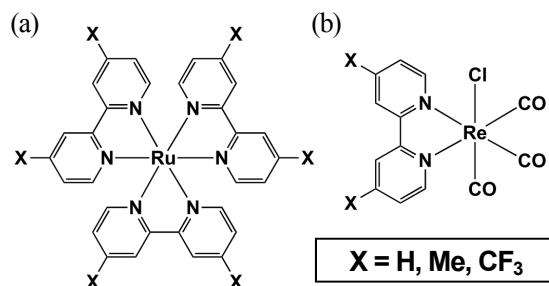


Figure 3. Calculated complexes: (a) $[\text{Ru}(4,4'\text{-X}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ (**RU**) and (b) $\text{Re}(4,4'\text{-X}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**RE**).

に def2-SVP を用いた。励起状態の計算では、分極連続体モデル (PCM) を用い、溶媒 (アセトニトリル) の影響を考慮した。全ての計算は汎用プログラム Gaussian09 を用いて行った。

【結果および考察】 RU では S_7 および S_8 、RE では S_2 が比較的高い振動子強度を有することから、これらが実験スペクトルの最も長波長側に現れる吸収帯に対応すると考えられる (Table 1)。RU では $X=Me$, CF_3 とも $X=H$ より長波長化しているのに対し、RE では $X=Me$ の場合に短波長化している。すなわち、 X の MLCT 吸収波長に対する影響は錯体によって異なった。これらの状態の主配置を解析した結果、RU の S_7 , S_8 には HOMO を除く HOMO-2 から LUMO+2、RE の S_2 には HOMO-1 および LUMO の関与が示唆された。これらの占有軌道は Ru もしくは Re 上、空軌道は $4,4'$ - X_2bpy 上に分布している (Figure 4)。よって、RU の S_7 , S_8 、RE の S_2 は MLCT 励起状態と解釈できる。分子軌道の準位を解析した結果、RU ($X=Me$, CF_3) および RE ($X=CF_3$) では、占有軌道の (相対的な) 上昇もしくは空軌道の低下によって占有軌道と空軌道とのギャップが $X=H$ より縮小するのにに対し、RE ($X=Me$) では空軌道の上昇が支配的となり、ギャップが拡大している (Table 2)。これらのギャップの変化は、吸収波長の計算値とよく対応する。以上より、2 種類の錯体について、 X が MLCT 遷移の吸収波長に与える影響と、その機構を予測できた。現在、 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ の 1 つの bpy にのみ X を導入した $[Ru(X_2bpy)(bpy)_2]^{2+}$ の計算も進めている。また、計算結果と実験との対応から、BPy-PMO 細孔表面金属錯体の電子的性質を制御する方法についても検討を進めており、当日はこれらを合わせて発表する。

【謝辞】 本研究は ACT-C (JST) の支援を受けて実施した。

【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.; Maegawa, Y.; Hara, K.; Goto, Y.; Shirai, S.; Yamada, Y.; Mizoshita, N.; Tani, T.; Chun, W. J.; Muratsugu, S.; Tada, M.; Fukuoka, A.; Inagaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4003.

Table 1. Calculated absorption wavelength in nm of RU and RE. Calculated oscillator strengths are in parentheses. Solvent effect of acetonitrile was involved utilizing PCM.

Excited State	X=H	X=Me	X=CF ₃
RU S_1	494.6 (0.002)	505.3 (0.002)	502.6 (0.003)
S_2	491.9 (0.000)	501.3 (0.000)	501.8 (0.000)
S_3	491.8 (0.000)	501.2 (0.000)	501.7 (0.000)
S_4	459.0 (0.000)	469.3 (0.000)	465.0 (0.001)
S_5	456.2 (0.017)	467.6 (0.023)	460.4 (0.016)
S_6	456.2 (0.017)	467.5 (0.022)	460.3 (0.016)
S_7	434.9 (0.125)	446.0 (0.145)	438.1 (0.148)
S_8	434.9 (0.125)	446.0 (0.145)	438.0 (0.148)
RE S_1	381.9 (0.004)	373.2 (0.005)	437.5 (0.005)
S_2	365.2 (0.093)	358.5 (0.106)	411.8 (0.104)

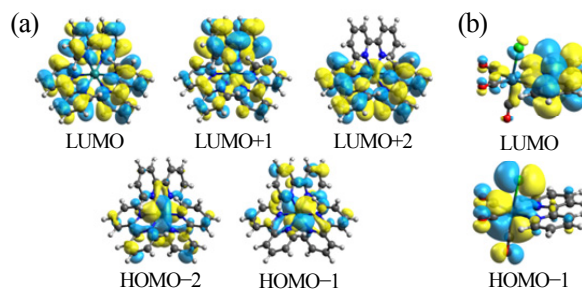


Figure 4. Calculated molecular orbitals of (a) RU and (b) RE ($X=H$ species are employed as examples).

Table 2. Calculated molecular orbital energy levels of RU and RE. The values are in eV.

orbital	X=H	X=Me	X=CF ₃
RU LUMO+2	-2.68	-2.55 (+0.13)	-3.23 (-0.55)
LUMO+1	-2.68	-2.55 (+0.13)	-3.23 (-0.55)
LUMO	-2.81	-2.68 (+0.13)	-3.36 (-0.55)
HOMO-1	-6.32	-6.10 (+0.22)	-6.84 (-0.52)
HOMO-2	-6.32	-6.10 (+0.22)	-6.85 (-0.53)
RE LUMO	-1.45	-1.37 (+0.08)	-1.98 (-0.53)
HOMO-1	-7.30	-7.26 (+0.04)	-7.41 (-0.11)