

## メソポーラス有機シリカ上に形成された $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ の 電子状態に対する細孔表面の影響

(豊田中研)

○白井 聡一, 脇 稔, 前川 佳史, 山田 有理, 稲垣 伸二

### Effects of Pore-Surface Properties on the Electronic States of $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ Formed on Periodic Mesoporous Organosilica.

○Soichi Shirai, Minoru Waki, Yoshifumi Maegawa, Yuri Yamada, Shinji Inagaki

*Toyota Central R&D Labs., Inc.*

**【 Abstract 】** Periodic mesoporous organosilica with 2,2'-bipyridine organic groups (BPy-PMO) is a promising candidate for a platform of novel catalysts and photocatalysts because various metal complexes can be formed on its pore surface. The metal complexes formed on the pore surface of BPy-PMO are discretely fixed and one complex does not contact with other complexes unlike that in a bulk solid. In the air, the interactions between the metal complex and solvent molecules are also absent unlike solution. To examine the effects of these unique structural environments, we analyzed the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excitation of  $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$  formed on BPy-PMO (Re-BPy-PMO). The MLCT wavelength ( $\lambda_{\text{MLCT}}$ ) of Re-BPy-PMO in the air was unexpectedly short and close to that of  $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$  in toluene. Trimethylsilylation which converts SiOH groups on the pore surface to  $\text{SiOSiMe}_3$  groups resulted in a red-shift of  $\lambda_{\text{MLCT}}$ . Detailed mechanisms of these experimental observations were explored by utilizing quantum chemical calculations.

**【序】** メソポーラス有機シリカ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併せ持つ多孔材料である。細孔壁の有機基は、対応する前駆体から材料を合成することにより任意に選択でき、有機基に由来する機能を細孔に付与できる。2,2'-ビピリジン有機基とするメソポーラス有機シリカ (BPy-PMO) は、細孔表面における金属錯体形成が可能なることから、メソ構造との組み合わせによる新規な触媒・光触媒のプラットフォームとなることが期待されている[1] (Figure 1)。BPy-PMO 上の錯体は、細孔壁上に離散的に固定され、バルク固体中のように錯体同士が接していないと考えられる。また、空気中では、溶媒との相互作用も無い。これらの特異な構造的環境が錯体に与える影響を評価するため、本研究では、BPy-PMO 上に  $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$  を形成した Re-BPy-PMO[2] の金属・配位子間電荷移動 (metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 励起の吸収波長を詳細に解析した。

**【方法】** [実験] Re-BPy-PMO およびその細孔表面 SiOH 基を  $\text{SiOSiMe}_3$  基に変換 (トリメチルシリル化) した Re-BPy-PMO-TMS を合成し、UV/Vis スペクトル拡散反射を測定した (Figure 2)。比較として  $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$  溶液 (トルエン, アセトニトリル) も測定した。

[計算]  $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$  および  $\text{Re}\{5,5'-(\text{SiX}_3)_2\text{bpy}\}(\text{CO})_3\text{Cl}$  ( $\text{X}=\text{OH}, \text{OSiMe}_3$ ) を計算した。

X=OH, X=OSiMe<sub>3</sub>をそれぞれ Re-BPy-PMO, Re-BPy-PMO-TMS のモデルとし、以下 XOH, XOTMS と表記する。B3LYP を汎関数とする DFT 計算による構造最適化後、M06-2X を汎関数とする TDDFT 計算により励起状態の  $\lambda_{MLCT}$  を求めた。基底関数系として Re に def2-TZVP、その他の元素に def2-SVP を用いた。Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl も計算し、比較した。PCM を用い、溶媒を考慮した計算も行った。

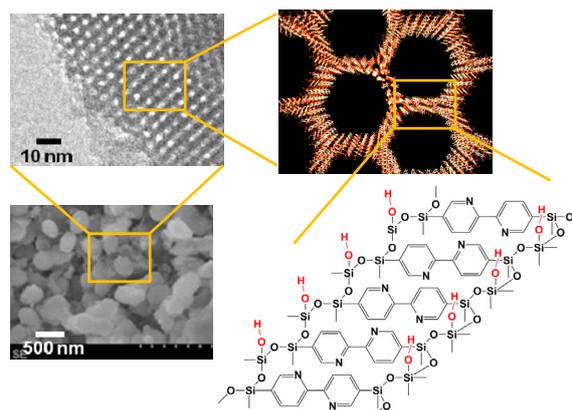


Figure 1. Schematic images of BPy-PMO.

**【結果・考察】** 実験の結果、Re-BPy-PMO はトルエン中の Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl に近い  $\lambda_{MLCT}$  を示した。また、Re-BPy-PMO-TMS の  $\lambda_{MLCT}$  は Re-BPy-PMO より長波長となった (Table 1)。それに対し、計算 (Table 2) では、XOH は Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl より長波長、XOTMS は XOH より短波長となった。シリカ骨格は、有機基に対して電子求引性置換基として振る舞いと予測される[3]。Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl の  $\lambda_{MLCT}$  は、電子求引基を bpy 配位子に導入すると長波長化する。また、溶媒極性が低いほど  $\lambda_{MLCT}$  は長波長となるため、溶媒の無い環境下 (空气中) ではより長波長となると考えられる。計算結果 XOH > Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl はこれらの予測と対応するが、実験結果 (Re-BPy-PMO  $\approx$  Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl in toluene) とは矛盾する。また、計算による序列 XOH > XOTMS は、Re-BPy-PMO-TMS の方が Re-BPy-PMO より  $\lambda_{MLCT}$  が短波長となることを示唆するが、これも実験結果とは矛盾する。以上より、 $\lambda_{MLCT}$  の変化は置換基効果とは整合せず、異なる機構の存在が示唆された。現在、追加実験および細孔壁表面のクラスターモデルを用いた計算を行い、その機構の解明を図っている。

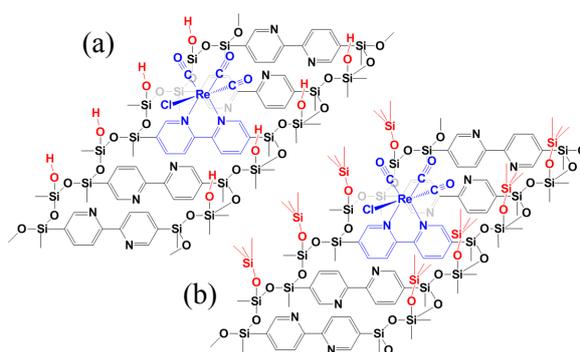


Figure 2. Schematic images of pore surfaces: (a) Re-BPy-PMO and (b) Re-BPy-PMO-TMS.

Table 1. Experimental  $\lambda_{MLCT}$  values (nm).

material	$\lambda_{MLCT}$
Re-BPy-PMO	403
Re-BPy-PMO-TMS	416
Re(bpy)(CO) <sub>3</sub> Cl	in toluene 403
	in acetonitrile 371

Table 2. Calculated  $\lambda_{MLCT}$  values (nm).

material	$\lambda_{MLCT}$
Re(bpy)(CO) <sub>3</sub> Cl	
without PCM	436.2
with PCM (toluene)	387.7
with PCM (acetonitrile)	347.9
Re{5,5'-(SiX <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> bpy}(CO) <sub>3</sub> Cl	
XOH (X=OH)	448.5
XOTMS (X=OSiMe <sub>3</sub> )	410.2

## 【参考文献】

- [1] Waki, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (10), 4003–4011.
- [2] Waki, M. et al. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24 (15), 3846–3853.
- [3] Shirai, S. et al. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116 (41), 10194–10202.