

二酸化炭素を還元するメソポーラス有機シリカ固定化金属錯体の XAFS 構造解析

XAFS Structural Analysis of Metal Complex-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica Photocatalyzing CO₂ Reduction

猪飼 正道^a, 前川 佳史^a, 山田 有理^a, 脇 稔^a,
後藤 康友^a, 原 賢二^b, 稲垣 伸二^a
Masamichi Ikai^a, Yoshifumi Maegawa^a, Yuri Yamada^a, Minoru Waki^a,
Yasutomo Goto^a, Kenji Hara^b, Shinji Inagaki^a

^a(株)豊田中央研究所, ^b東京工科大学
^aToyota Central R&D Laboratories, Inc., ^bTokyo University of Technology

細孔表面にレニウム錯体を固定化したビピリジン架橋メソポーラス有機シリカの Re L_{III} 端 XAFS(X-ray absorption fine structure)測定を行った。XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)スペクトル及び EXAFS(Extended XAFS) フーリエ変換の動径分布関数の形状が、原料のレニウム錯体とは異なり、モデル錯体と非常に類似することから、モデル錯体と同様な錯体が(ビピリジン基を配位子の1つとして)PMO 表面上に形成されていると推測される。

キーワード： レニウム錯体、メソポーラス有機シリカ、XAFS、二酸化炭素、還元

背景と研究目的：

我々が合成に成功したビピリジン(BPy)架橋メソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)は、金属錯体の固体配位子として利用でき、種々の均一系金属錯体を PMO 細孔表面に直接固定できる[1]。今回我々は、二酸化炭素(CO₂)を光還元可能な固体触媒系の構築を目指し、CO₂を光還元する均一系レニウム(Re)錯体(Re(bpy)(CO)₃Cl, bpy = 2,2'-bipyridine)を PMO の細孔表面に固定化した Re(CO)₃Cl(BPy-PMO)を合成し、光触媒評価を実施した。その結果、均一系 Re 錯体は光触媒活性を示したものの、Re(CO)₃Cl(BPy-PMO)は光触媒活性を示さないことがわかった。触媒活性を示さない可能性として、①均一系 Re 錯体に類似した配位環境が PMO 細孔表面上で形成されていないこと、②Re(CO)₃Cl(BPy-PMO)を用いた反応系に失活機構が存在すること、などが考えられた。

そこで本利用課題では、PMO の細孔表面に固定化した Re 錯体部位が、均一系モデル錯体 Re(bpy)(CO)₃Cl と同様の配位環境を有しているか否かを確認するため、XAFS を測定し、局所構造解析を試みた。また、Re 中心に配位する Cl を Br や NCS 配位子に置換した Re(CO)₃X(BPy-PMO) (X = Br, NCS)ならびに均一系錯体の合成に成功したので、それらの XAFS 測定も実施した。

実験：

Re(CO)₃X(BPy-PMO)(X = Cl, Br)は、BPy-PMO と Re(CO)₅X(X = Cl, Br)をトルエン中で加熱攪拌することで合成した。Re(CO)₃(NCS)(BPy-PMO)は、Re(CO)₃Cl(BPy-PMO)に NaSCN 水溶液を作用させることで調製した。

PMO の細孔表面にレニウム錯体を固定化した Re(CO)₃X(BPy-PMO)(X = Cl, Br, NCS)の Re L_{III} 端 XAFS 測定を行った。均一系モデル錯体 Re(bpy)(CO)₃X(X = Cl, Br, NCS)とともに、リファレンスとして ReO₂、Re(CO)₅X(X = Cl, Br)の XAFS 測定も行い、スペクトルの比較を行った。

SPring-8 のビームライン BL14B2 において、Si(311)二結晶分光器で単色化された X 線を用い、透過法(室温)にて Re L_{III} 端(10.5 keV)XAFS 測定を行った。EXAFS スペクトルのデータ処理は Athena を用いて行った。EXAFS 振動 $\chi(k)$ に k^3 の重みをかけ、 $3 \text{ \AA}^{-1} < k < 15 \text{ \AA}^{-1}$ の領域においてフーリエ変換し、動径分布関数を得た。

結果および考察：

(1) XANES スペクトル

図 1 に、 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{BPy-PMO})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) と均一系 Re 錯体、リファレンスに用いた ReO_2 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) の XANES スペクトルを示す。BPy-PMO に固定化した Re 錯体の XANES スペクトルは、それぞれのモデルに相当する均一系 Re 錯体とスペクトル形状、ピーク位置、ピーク強度が非常に類似していた。従って、PMO 細孔表面に形成された Re 錯体の対称性がモデル錯体に類似していると言える。さらに、いずれの均一系 Re 錯体も、Re 中心が 1 価であるため、上述のスペクトル形状、ピーク位置、強度の類似性から、 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{BPy-PMO})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) の細孔表面に固定化された Re 錯体はいずれも 1 価であると推定される。

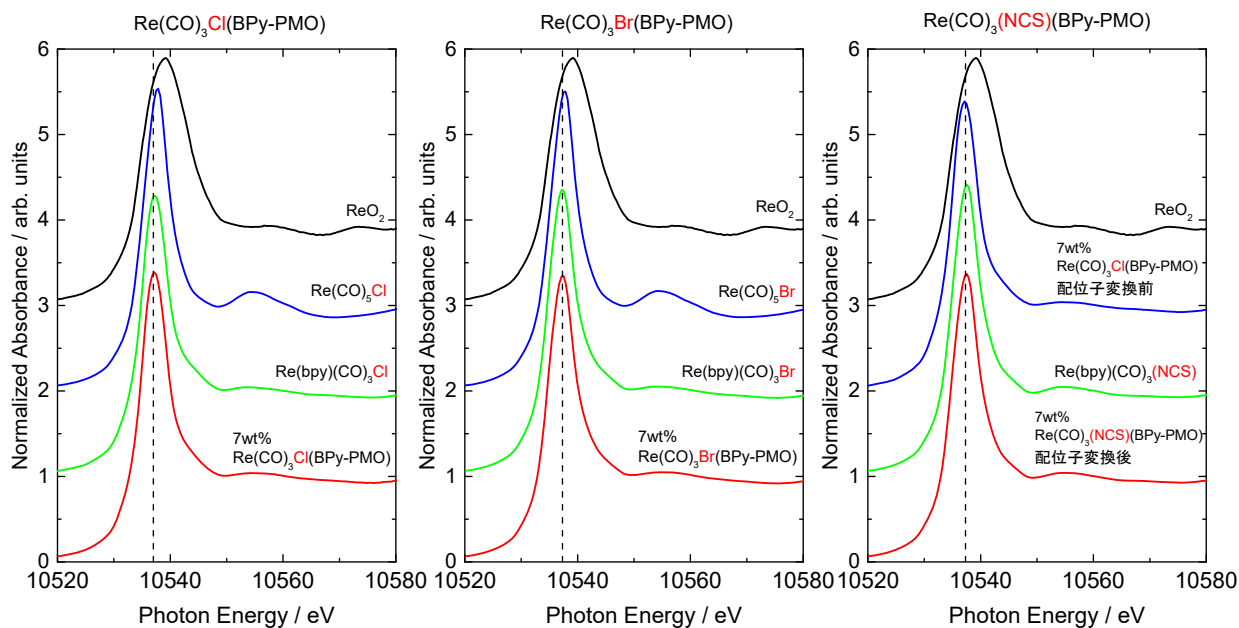


図 1. Re L_{III} 端 XANES スペクトル ($\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{BPy-PMO})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) (赤色)、モデル錯体 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) (緑色)、 ReO_2 (黒色)、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (青色))

(2) EXAFS フーリエ変換

(A) $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{BPy-PMO})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

図 2 に、 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{BPy-PMO})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) の Re L_{III} 端 EXAFS フーリエ変換 (赤色) を示す。いずれの系においても、 1.85 \AA 付近に Re-N 結合由来のピーク、約 2.2 \AA に Re-Cl または Re-Br 結合由来のピークが観察された。動径分布関数の形状が、 ReO_2 (黒色) や $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (青色) とは異なるが、均一系 Re 錯体 (緑色) に非常に類似していることから、PMO 細孔表面には細孔壁のビピリジン基を配位子とした Re 錯体が形成されている可能性がある (図 2)。

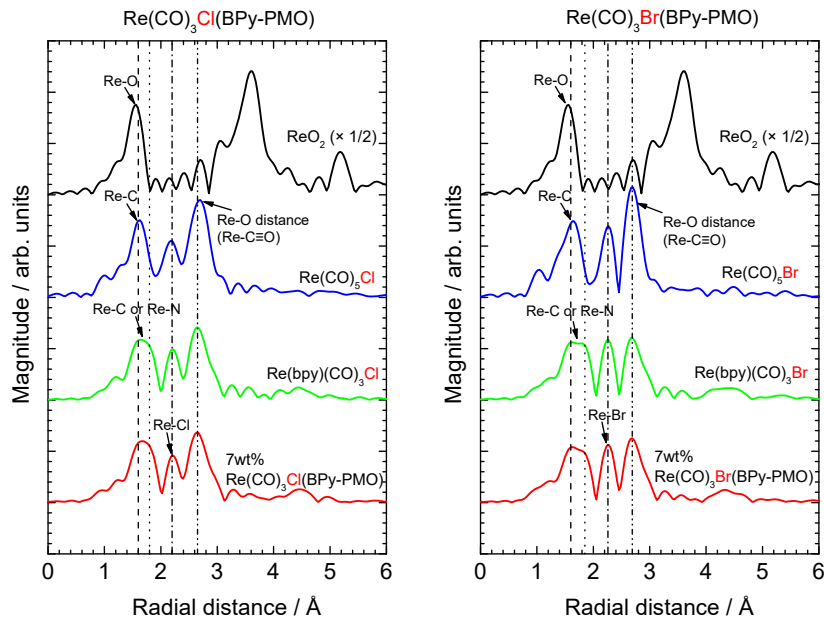


図 2. $\text{Re } L_{\text{III}}$ 端 EXAFS のフーリエ変換($\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{BPy-PMO})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (赤色)、モデル錯体 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (緑色)、 ReO_2 (黒色)、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (青色))

(B) $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{BPy-PMO})$ ($\text{X} = \text{NCS}$)

図 3 に、 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NCS})(\text{BPy-PMO})$ (赤色)、モデル錯体 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{NCS})$ (緑色)、 ReO_2 (黒色)、 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{BPy-PMO})$ (青色) の $\text{Re } L_{\text{III}}$ 端 EXAFS フーリエ変換を示す。 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{BPy-PMO})$ の Cl を NCS に配位子交換をした場合、約 2.2 Å の Re-Cl 結合由来のピーク強度が減少すると共に、約 1.85 Å のピーク強度の増加が観察された。配位子交換後の $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NCS})(\text{BPy-PMO})$ は、動径分布関数の形状が、 ReO_2 (黒色) や $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{BPy-PMO})$ (青色) とは異なるが、モデル錯体 (緑色) に非常に類似していることから、PMO 細孔表面に形成された Re 錯体において Cl が NCS に配位子交換されている可能性を示している (図 3)。

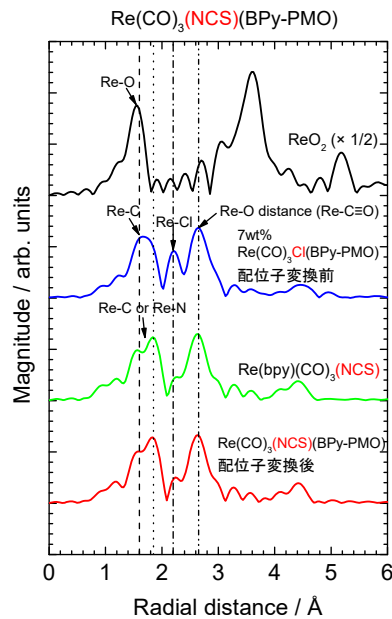


図 3. $\text{Re } L_{\text{III}}$ 端 EXAFS のフーリエ変換($\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NCS})(\text{BPy-PMO})$ (赤色)、モデル錯体 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{NCS})$ (緑色)、 ReO_2 (黒色)、配位子交換前の $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{BPy-PMO})$ (青色))

これらの結果から、PMO 細孔表面に固定化した Re 錯体は、いずれも均一系 Re 錯体に類似した配位環境を有していることが分かった。従って、PMO に固定化後に、CO₂ の光還元活性を示さない理由として、本反応系に特有の失活機構などが存在する可能性が示唆された。現在、固定化した Re 錯体の光励起寿命などを測定することで、光還元反応の素過程における光物性を調査している。また、引き続き光触媒評価条件の最適化を検討している。

今後の課題：

今回の結果から、BPy-PMO の細孔表面にも、均一系 Re 錯体と類似した化学環境が形成されている可能性が高いことが分かった。しかし、実際の光触媒反応は、この錯体が光励起された化学種が化学反応に寄与している。今後、*in-situ* での XAFS 測定も含めて、均一系錯体と PMO 錯体の化学環境の違いを調査したい。また、光触媒評価条件の精査や新しい PMO 錯体合成も含め、引き続き検討していく予定である。

参考文献：

[1] M. Waki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4003 (2014).