

(様式第 5 号)

## X 線吸収分光法による亜鉛ポルフィリン錯体の局所構造解析 The analysis of local coordination structure of zinc porphyrin complexes by X-ray absorption spectroscopy

内野慎也・Joseph Ka Ho Hui・石場啓太・森川全章・君塚信夫  
Shinya Uchino, Joseph Ka Ho Hui,  
Keita Ishiba, Masa-aki Morikawa and Nobuo Kimizuka

九州大学大学院工学研究院応用化学部門  
Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Engineering,  
Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

固体材料における分子運動の制御は、機能発現の基幹をなすものであり、例えば極性官能基の回転運動を電場制御できれば強誘電性の発現が期待できる。我々は、配位結合の回転に基づく新しい強誘電性錯体として、永久双極子を有する二官能性軸配位子と亜鉛ポルフィリンから成る新しい超分子錯体を合成した。本課題では、X 線吸収分光法（XAFS）を用い、亜鉛原子周りの局所的な配位構造について評価した。その結果、アモルファス固体試料において軸配位子が亜鉛ポルフィリン錯体にアキシシャル配位した 5 配位構造をとっていることが示唆された。

### (English)

Controlling the rotary motion of polar groups in solid-state supramolecular materials by using an external electric field is a major endeavor towards functional nanomaterials. We have synthesized polymeric zinc porphyrin complexes bridged by ditopic dipolar ligand as a new family of supramolecular ferroelectrics. In this study, X-ray absorption spectroscopy (XAFS) was carried out to elucidate the local coordination structure of the zinc porphyrins in amorphous solids. As a result, five-coordinated structure was suggested by fitting the signal of the first coordination shell with a standard signal predicted by crystallographic data of a dumbbell-shaped five-coordinated zinc porphyrin complex.

### 2. 背景と目的

近年、分子の自己組織化により形成される静的な構造秩序に基づく機能性超分子材料が注目されている。一方、このような分子集積材料において極性官能基の回転運動などを制御できれば、高度な動的機能を有する新しい超分子材料が得られるものと期待される<sup>1)</sup>。我々は、永久双極子を有する軸配位子により架橋したカラムナー液晶性の亜鉛ポルフィリン錯体を合成し、その強誘電特性について報告した<sup>2)</sup>。しかし、カラム鎖間の強固なパッキングにより軸配位子の回転が阻害され、強誘電性の発現には高温条件が必要であった。

そこで本研究では、軸配位子周りの回転空間を確保するため、嵩高いデンドロン部位を修飾した亜鉛ポルフィリン錯体（図 1, d-ZnP）を新たに合成し、室温において強誘電性を示す新しい亜鉛ポルフ

イリニ錯体の開発を目指した。これまでに、粉末 X 線回折法や X 線光電子分光法により d-ZnP と軸配位子の混合比や濃度によって、異なる集積構造の複合体が形成されることが示唆されている。しかしながら、複合体はアモルファス固体であるため、錯体の局所的な配位構造（配位数、結合距離、対称性など）の解明には至っていない。本課題では、X 線吸収分光法（XAFS）により亜鉛原子周りの局所構造について評価し、強誘電性の発現に必要な錯体の集積構造を原子レベルで明らかにすることを目的とした。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

d-ZnP と軸配位子 L をクロロホルム中において 2:1 および 1:1 のモル比で混合し、溶媒を減圧留去することにより濃緑色の固体粉末を得た。また、単結晶 X 線構造解析により 5 配位構造が決定されたダンベル型亜鉛ポルフィリン錯体 (ZnP/L = 2/1) を標準試料として用いた。これらを適量の BN と混合し、錠剤成型器を用いてペレット（直径 7 mm, 厚み 1 mm）を作製した。得られた固体ペレットについて、BL11 を用いて透過法により亜鉛の K 吸収端の XAFS スペクトル測定を行い、Athena による動径構造関数の導出、および Artemis による第一近接原子のモデルフィッティングにより配位構造の評価を行った。

### 4. 実験結果と考察

図 2 は標準試料として用いた ZnP/L = 2/1 錯体、ならびに d-ZnP と軸配位子 L を 2:1 および 1:1 のモル比で混合した試料の XAFS スペクトルから得られた動径分布関数を示している。また、第一近接ピークのフィッティング曲線も併せて示している。単結晶構造解析の結果から、ZnP/L = 2/1 錯体における亜鉛原子とポルフィリンの 4 つの窒素原子間距離は、2.06–2.08 Å、アキシャル配位した L の窒素原子との距離は、2.16 Å と決定されている。一方、図 2 の XAFS 解析結果より、亜鉛–窒素間距離は、2.06 Å（ポルフィリンの窒素）および 2.15 Å（アキシャル配位した L の窒素）と求めた。さらに、アキシャル配位子の数 ( $n$ ) は 0.91 と求められ、単結晶構造解析の結果と良く一致した。そこで次に、d-ZnP/L = 2/1 および d-ZnP/L = 1/1 試料について、ポルフィリンの窒素と亜鉛原子間距離を 2.06 Å に固定し、アキシャル配位子の数 ( $n$ ) とその結合距離 ( $r$ ) をモデルフィッティングにより求めた。その結果、d-ZnP/L = 2/1 の場合では  $n = 3.1, r = 2.05$  Å となり、d-ZnP/L = 1/1 の場合では  $n = 1.1, r = 2.13$  Å と計算された。5 配位構造の場合は  $n = 1$ 、6 配位構造の場合は  $n = 2$  となるが、d-ZnP/L = 2/1 試料では  $n = 3.1$  となり、妥当な解析結果は得られなかった。一方、d-ZnP/L = 1/1 試料では、標準試料と類似した解析結果が得られたことから、主として 5 配位構造の錯体形成が示唆された。

### 5. 今後の課題

d-ZnP/L = 2/1 試料について、EXAFS データの解析をさらに進めるとともに d-ZnP/L = 1/1 試料との配位構造の違いを明らかにする。また、温度変化や電場印加、さらに MLCT 吸収帯への光照射などの外部刺激によって、配位構造がどのような摂動を受けるのかを評価し、構造と誘電物性の相関を明らかにする予定である。

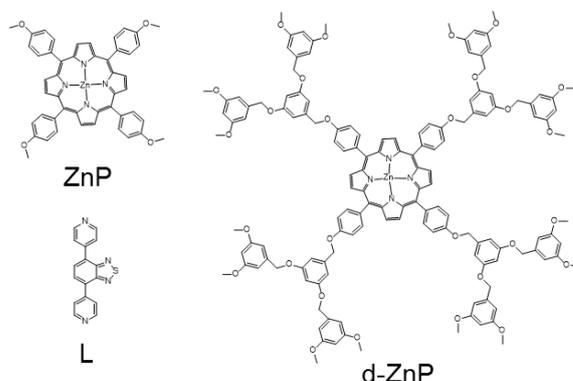


図 1 亜鉛ポルフィリン錯体と永久双極子を有する軸配位子の分子構造

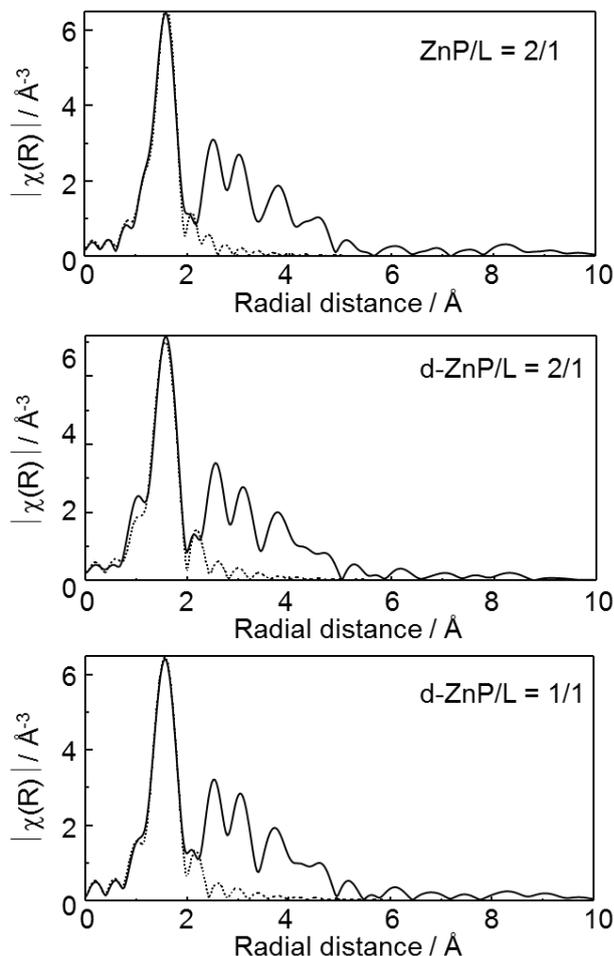


図 2 亜鉛ポルフィリン錯体の動径分布関数（実線）と第一近接ピークのフィッティング曲線（点線）

## 6. 参考文献

- 1) A. S. Tayi, A. Kaeser, M. Matsumoto, T. Aida. S. I. Stupp, *Nat. Chem.* **2015**, 7, 281–294.
- 2) J. K.-H. Hui, H. Kishida, K. Ishiba, K. Takemasu, M-a. Morikawa, N. Kimizuka, *Chem. Eur. J.*, **2016**, accepted.

## 7. 論文発表・特許

論文執筆準備中

## 8. キーワード

亜鉛ポルフィリン錯体・X線吸収分光法 (XAFS)

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- |                |        |   |    |
|----------------|--------|---|----|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期: | 年 | 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期: | 年 | 月) |