

配位結合により形成するポルフィリン二量体の構造解析の試み Attempts of Structural Analysis of a Porphyrin Dimer Induced by Coordination Bonds

大月 穰^{1,*}, 佐藤 賢¹, 奥山大輔²

¹ 日本大学理工学部, 〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

¹ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Joe OTSUKI^{1,*}, Ken SATO¹, and Daisuke OKUYAMA²

College of Science and Technology, Nihon University, 1-8-14 Kanda Surugadai, Chiyoda, Tokyo 101-8308, Japan

² Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

ポルフィリンは、特徴的な分光学的、電気化学的特性を示し、また、中心にさまざまな金属を導入できる一連の化合物であり、色素、光増感剤、触媒などに応用される。ポルフィリン分子を組織化すると、単独の分子と性質が変化するのみならず、新たな特性や機能が現れるために、ポルフィリン組織化は注目される研究対象となっている[1]。私達は、ビピリジン部位をポルフィリン周囲に導入した新規化合物が、亜鉛イオンと錯体を形成することにより、図1に示すようなポルフィリン面が向かい合った二量体を形成することを、実験室系の単結晶 X 線回折装置による構造解析によって明らかにした[2]。この二量体は4つの亜鉛イオンとの錯体形成によって生成している。しかし、亜鉛源として用いたトリフラート塩 (Zn(OTf)₂) のトリフラートアニオンの位置は全く特定できていなかった。そこで、放射光実験施設 (Photon Factory, PF) のより強い X 線を利用して、アニオンの位置を特定できるより質の良い回折データを得ることを試みた。

2 実験

単結晶はポルフィリン化合物と Zn(OTf)₂ のアセトニトリル：クロロホルム=8:2 の溶液をエタノール雰囲気下に静置することによって得た。X 線回折実験には、ビームライン BL-8A においてエネルギー18 keV の X 線 ($\lambda = 0.6889 \text{ \AA}$) を用い、回折像をイメージングプレートで検出した。

3 結果および考察

得られた単結晶は細長い板状であった。予備的に回折像を撮影したが、いずれも、*c* 軸方向と思われる結晶の薄い方向の回折スポットが縦 (*c* 軸方向) に伸びており、多くの結晶について試みたものの格子の候補が見つからなかった。図1に示す結晶構造はテトラゴナル格子であるが、いずれの方向にも二量体間のコンタクトは見られず離れて存在しており、分子間相互作用は極めて弱く、周期性に乱れが生じやすいと思われる。回折スポットの形状からは特に

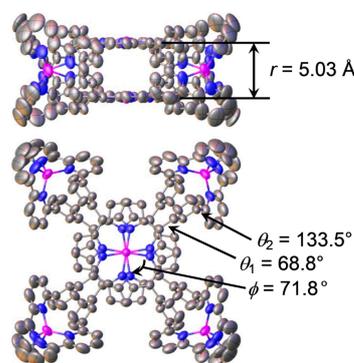


図1. ポルフィリン二量体の結晶構造[2].

ポルフィリン面に垂直な方向である *c* 軸方向の乱れが大きいと考えられる。

4 まとめ

今回の測定では、目的としたアニオンの位置特定に至らず、得られる単結晶の周期性に乱れが大きいことが示唆された。この乱れがマイクロメートルオーダーであれば、スポット径のより小さな X 線の利用で改善する可能性も考えられる。

謝辞

本研究は科研費基盤 C (24K08386) の援助を受けた行われた。

参考文献

- [1] J. Otsuki, *J. Mater. Chem. A* **6**, 6710 (2018).
- [2] J. Otsuki, K. Sato, K. Sugawa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **27**, e202400188 (2024).

成果

- J. Otsuki, International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-13), 23-28 June 2024, Niagara Falls & Buffalo, USA.
- J. Otsuki, Sir J. C. Bose Endowment Award, 2024, Indian Photobiology Society, January 31, 2025.

* otsuki.joe@nihon-u.ac.jp