



# 粒子状配位高分子の構造解析

古川修平, 池村周也

京都大学高等研究院 物質-細胞統合システム拠点

キーワード : 配位高分子, 配位環境, アモルファス材料, マンガン

## 1. 背景と研究目的

近年の研究により、一酸化炭素 (CO) が生体内で生理活性を示すことが明らかになってきており、一酸化炭素の時空間的制御を可能にするために刺激応答型一酸化炭素放出材料の開発が行われている。我々は、粒子中に光応答型一酸化炭素放出分子であるマンガン錯体を導入、固定することで、固体状態からの光制御型一酸化炭素放出を可能にした。しかしながら、この粒子状配位高分子材料は非晶質であるため、単結晶・粉末 X 線構造解析手法を用いることができず、絶対構造は不明のままである。そこで本申請では、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を用いることで、マンガン周りの構造を解明することを目的としている。

## 2. 実験内容

マンガンイオンを中心金属とし、CO と Bix 系配位子を有する粒子状配位高分子として、以下の 3 サンプルの測定を行った : CPP\_Bix、CPP\_bpBix、CPP\_diMeBix (Bix = 1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene, bpBix = 1,1'-bis(imidazol-1-ylmethyl)biphenyl, diMeBix = 1,4-bis(2-methyl-imidazol-1-ylmethyl)benzene)。

試料は窒化ホウ素と混合したものを、直径 7mm のペレットして作成した。また、構造がわかっているマンガン錯体  $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{BIm})_3$  と  $\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{BMeIm})_2$  の単結晶も用いた (BIm = 1-benzylimidazole, BMeIm = 1-benzyl-2-methylimidazole)。

## 3. 結果および考察

粒子状配位高分子である CPP\_Bix の XAFS を測定したところ、Fig.1 のようなスペクトルが得られた。モデル錯体である、 $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{BIm})_3$  でも同様のスペクトルが得られたことから、CPP\_Bix ではマンガン周りの配位環境は CO が 3 つ、イミダゾールが 3 つ配位していることが明らかになった。また、CPP\_bpBix においても類似のスペクトルが得られたことから、連結配位子を Phenyl から Biphenyl に変えてもマンガン周りの配位環境には影響を与えないことが示唆された。

一方で、CPP\_diMeBix の XAFS スペクトルは、 $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{BIm})_3$ 、 $\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{BMeIm})_2$  のどちらのスペクトルとも一致せず、構造に関するさらなる検討が必要である。今回の実験により、非晶質の配位高分子とモデル錯体の XAFS 測定を行うことで、非晶質の粒子状配位高分子においても、金属イオン周りの配位環境を決定できる可能性が示唆された。

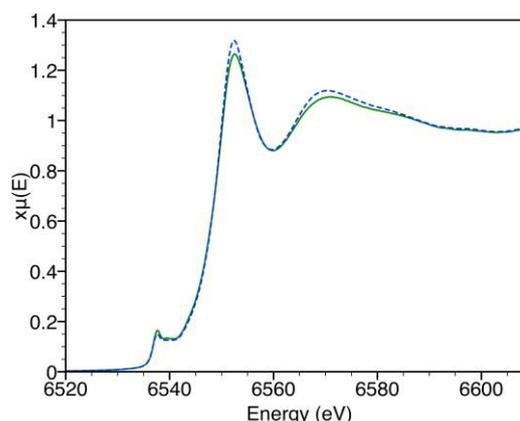


Fig.1. XAFS スペクトル (実線 : CPP\_Bix、点線 :  $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{BIm})_3$ )

金属イオン周りの配位環境を決定できる可能性が示唆された。