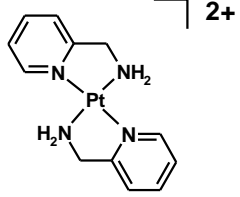


 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2012PX0009 実験課題名 Title of experiment 水素原子移動・水和構造に由来する機能を持つ金属錯体の構造研究 実験責任者名 Name of principal investigator 尾関 智二 所属 Affiliation 東京工業大学	装置責任者 Name of responsible person 田中伊知朗 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL03 iBIX 実施日 Date of Experiment 2012.6.8~6.11

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)  
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<p>1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.</p> <p>iBIX を用いて、暗所に置かれ無色状態のビス(2-アミノメチルピリジン)白金(II)塩化物・一水塩, [Pt(amp)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (amp=2-aminomethylpyridine, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) (図1) の単結晶中性子回折測定を行った。この白金錯体結晶(無色)は室内灯程度の強度の可視光照射で青色に着色し、暗所で無色に戻る顕著なフォトクロミズムを示す。その発現機構として、白金錯体配位子の水素原子が関与することが量子化学計算から提唱され、それを強く示唆する分光学的実験データ等も得られている。そこで本実験では、無色状態の結晶における白金錯体配位子の水素原子の正確な位置を決定することを目的として中性子構造解析を試みた。</p> <div style="text-align: right;">  <p>図1. 白金錯体の構造式</p> </div>
--

<p>2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)</p> <p>Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.</p> <p>本実験では、上述の白金錯体における配位子中の水素原子位置を正確に決定するため、iBIX を用いた中性子回折測定を行った。本研究の一連の実験では課題番号 2010AX0001 で光照射による青色着色結晶の測定を行っているが、本実験ではこれと同一の 3.0x3.0x1.3mm の結晶をアルミホイルで包み、暗所条件下で 2 日間置き無色状態にした。その後、アルミホイルに包んだままの結晶を x,y,z 軸調整機構付きのゴニオメータヘッドに固定した上で iBIX の三軸型ゴニオメータの中心にマウントし、吹付型低温装置によって試料を 120K まで冷却した。結合型減速材からスーパーミラーガイド管によって本体遮蔽体内に導入された中性子ビームは、ガイド管出口下流および試料直前に設置された LiF スリットによりビーム発散角±0.2°となるように整形した。また、中性子ビームの空気散乱によるバックグラウンドを低減させるために、試料位置での中性子ビームサイズは測定試料がちょうど完浴する 5mmφ となるようにスリットを選択した。検出器については 14 台の波長変換ファイバー型シンチレーション検出器を 2θ角の大きいところを中心に配置し、Q の大きい領域までの測定を試みた。測定時の加速器の出力は約 260KW であった。</p> <p>測定時の入射中性子の波長領域としては最初にファーストフレームである 0.5~4.0Å を選択し、その</p>
--

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

測定を行った。1セット当たりのT0パルス数は、ファーストフレームでは90000パルス(約1時間)、セカンドフレームでは9000パルス(約6分)とし、それぞれでゴニオメータの角度値を変えながら80セットずつ、合計160セットの測定を行った。測定に要した時間は4日間であった。得られた回折パターンは2010AX0001で測定した光照射時と同様、空間方向、TOF方向のいずれについても非常にシャープな回折斑点を得ることが出来た。また、1データセットあたり約1時間という短時間での測定ながら、d-spaceで0.6Å付近までブラッグ反射を確認することが出来た。

測定された回折データについては、iBIX用データ処理ソフトSTAR Gazerを用いて格子定数及びUB行列の決定を行った。得られた格子定数は $a=8.157(1)\text{\AA}$ 、 $b=14.611(2)\text{\AA}$ 、 $c=13.403(1)\text{\AA}$ 、 $\beta=103.95(1)^\circ$ (空間群： $P2_1/n$ )となり、X線回折測定で得られた値とほぼ同じであった。また、STAR Gazerの”FindCell”機能によって得られたUB行列の初期値を”LsUBMat”機能で精密化し、最終的に得られたUB行列から各ブラッグ反射の予想位置を計算したところ、ブラッグ反射の予想位置が実際の測定位置と非常に良く一致した。得られた回折データについて、各ブラッグ反射の積分強度の算出と強度補正を行った。光照射・青色状態の結晶の構造解析結果を初期値として用い、構造に関する束縛条件は全く加えず、水素原子を含むすべての原子について異方性温度因子で精密化を行った。精密化が収束した最終的な構造(図2)に対する信頼度因子は、 $R=0.1014(\text{Fo}>4s(\text{Fo})\ 3625\ \text{refls.})$ 、 $0.1597(\text{all}\ 5332\ \text{refls.})$ であった。すべての水素原子について妥当な熱振動楕円体の形で精密化ができた。光照射時の結晶構造と比べると、結晶水に水素結合しているN—Hの結合距離が光照射により1.021(4) Åから1.041(4) Åに0.02 Å伸長していることがわかった。量子化学計算からフォトクロミズムへの関与が指摘された水素原子のN—H間距離に有意な差が見られたが、残念ながら色の変化を説明できる大きな構造変化は検出されなかった。

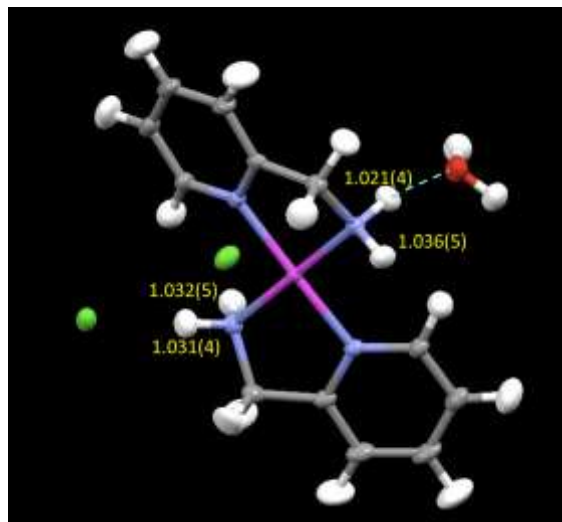


図2. 暗所下においた無色状態の単結晶フォトクロミズム白金錯体結晶の単結晶中性子構造解析により得た構造