
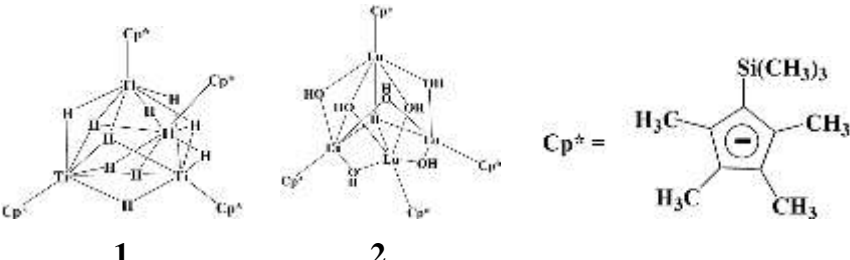


| | |
|--|---|
|  MLF Experimental Report | 提出日 Date of Report 30 / Jan. / 2014 |
| 課題番号 Project No. 2012PX0010 実験課題名 Title of experiment 重原子を含む化合物中の水素原子パラメーターの精密決定法の開発 実験責任者名 Name of principal investigator 橋爪 大輔 所属 Affiliation 理化学研究所 創発物性科学研究センター | 装置責任者 Name of responsible person 日下 勝弘 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iBIX / BL03 実施日 Date of Experiment 2012年5月10日～16日 2012年6月16日～26日 |

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.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.

(1) チタン 4 核ヒドリドクラスター ($C_{48}H_{94}Si_4Ti_4$), **1**
 (2) ルテチウム 4 核ヒドロキソクラスター ($C_{48}H_{92}O_7Si_4Lu_4$), **2**



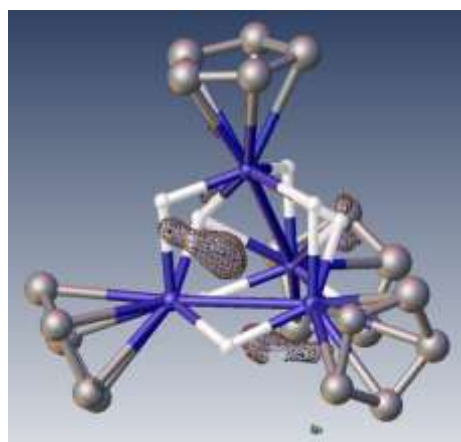
2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)
 Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

実験方法
 試料 **1, 2** とともに、iBIX を標準的な実験レイアウトで使用した。実験時の出力は 210 kW であった。測定条件と結果の詳細を以下に示す。なお、**1** はキャピラリーに封入、**2** は Al 棒に接着して測定した。

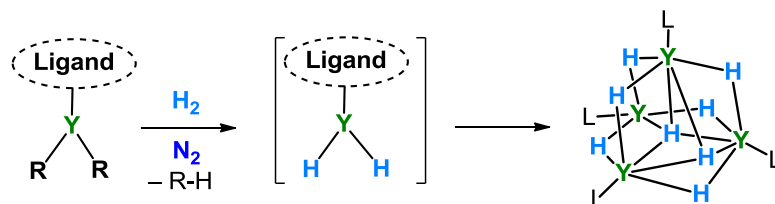
| | 測定時間 | データ セット数 | 露光時間 | 結晶サイズ | 測定温度 | 独立反射数(completeness), 最大分解能 |
|---------------|-------|-------------|------|---------------------|-------|-------------------------------|
| 1 (Ti) | 5.5 日 | 52 | 18 分 | 0.2 mm ³ | 室温 | 1541 (0.85) > 1.2 Å |
| 2 (Lu) | 9.5 日 | 99 | 18 分 | 6.7 mm ³ | 100 K | 2482 (0.97) > 1.1 Å |

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

1 は、Y 錯体で見られた水素挿入反応(Scheme 1)の類似反応により生成した Ti クラスタ一錯体である。Y 錯体の反応との違いを明らかにする上で生成物の水素原子の位置を明確



にする必要がある。iBIX によるデータを用いて解析を行ったところ、Fig. 1 のとおり、disorder している水素原子の位置も決めることができた。分光学と併せ詳細に検討する必要があるが、この disorder はそれぞれ三重架橋(メインピーク)、二重架橋(マイナーピーク)のヒドリドである可能性がある。



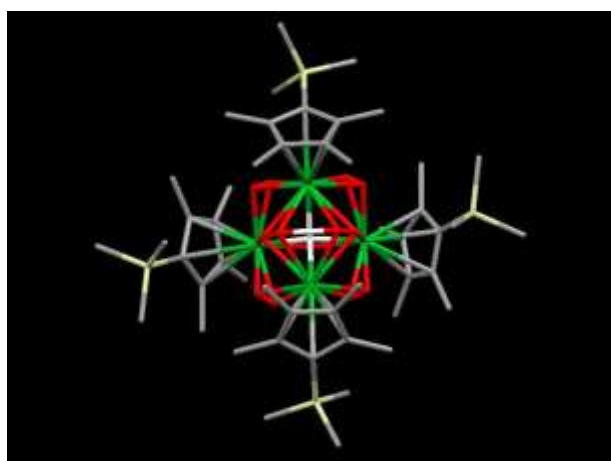
D. Cui, O. Tardif, Z. Hou, *JACS* **2004**, *126*, 1312.

Scheme 1

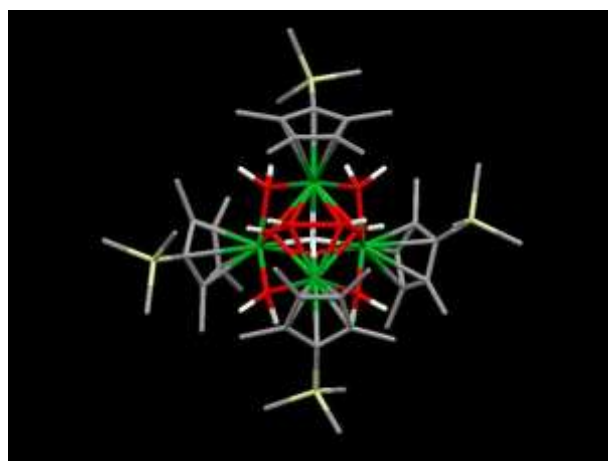
Fig. 1 中性子構造解析により得られた **1** の分子構造。網掛け部分が disorder した水素原子のピーク。

2 は IR の結果から、Lu を架橋している水酸基が隣あった水酸基と分子内水素結合を形成していると推定されていた。このような水素結合を持つ金属錯体は知られていない。

X 線回折では、水酸基の水素原子の位置が明確でないため、これらの位置を明らかにする目的で中性子回折実験を行った。Fig. 2a, b にそれぞれ、X 線回折、中性子回折の結果を示す。Fig. 2b から明らかなように、水酸基の水素原子は錯体コアの外側を向いており、分子内水素結合した水酸基は存在しないことが明らかになった。



(a)



(b)

Fig. 2 **2** の分子構造。(a)が X 線回折データ、(b)が中性子回折データを用い精密化した構造。(b)中赤道面上の水酸基は三重架橋と二重架橋のものが乱れている。赤道面外の水酸基の水素原子は 2 サイトに乱れている。

