

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2013PX0010 実験課題名 Title of experiment 有機結晶における光反応に伴う水素移動の中性子回折による直接観察 実験責任者名 Name of principal investigator 細谷孝明 所属 Affiliation 茨城大学	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 2014/2/27～3/4

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.
11,12-dibenzoyl-9,10-dihydro-9,10-dimethyl-9,10-ethenoanthracene $C_{32}H_{24}O_2$

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.
<p>                     フォトクロミズムを示す橋頭二置換ジベンゾバレレン誘導体 11,12-dibenzoyl-9,10-dihydro-9,10-dimethyl-9,10-ethenoanthracene を 9,10-dimethylanthracene と dibenzoylacetylene から Diels-Alder 反応によって合成し、塩化メチレンによる再結晶から単結晶を作成した。単結晶 X線回折計上で-180 度において 365nm 付近および 395nm 付近の紫外光を照射すると単結晶は淡黄色からピンク色へと色変化を起こし、その状態で X線構造解析を行ったところ、橋頭置換基のメチル基水素付近に特徴的な電子密度の乱れが見られた。そこで、この電子密度の乱れをより精度良く解析し、水素原子の振る舞いを解析するため、5mm<sup>3</sup>程度の単結晶を育成し、茨城県生命物質構造解析装置 iBIX で単結晶中性子回折実験を行った。まず 0.8mm のアルミ棒の先端を研磨して 0.2~0.3mm 程度まで細く絞り、そこにエポキシ樹脂接着剤を用いて単結晶を固定した。次に、iBIX に試料をマウントし、その試料位置に水銀キセノンランプの光をファイバーで誘導して紫外光照射を 1 時間行った。この間、ゴニオメータの φ 軸を 15 分間毎に 90 度回転させ、四方から光が当たるようにした。ひきつづき光照射を行ったまま、単結晶中性子回折測定の本測定を実施した。5 日間の測定時間があったが、1 日経過あたりから回折斑点がブロードになり始めた。とくに高角側の反射は強度が減衰していき、最終的には十分な回                 </p>

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

折像が得られず、明らかに結晶性が劣化していることがわかった。データ処理の結果、格子定数の精度も低く、構造解析では精密化が発散し、温度因子なども正常な状態ではなかったため、構造解析に足るデータの測定ができていなかった。巨大結晶においては、光反応に伴う分子構造の変化によって結晶が歪み、単結晶構造解析ができるだけの品質を保てなくなったと考えられる。巨大結晶は1つしかできなかったため、巨大結晶における光照射条件の検討が不十分であったことも原因である。

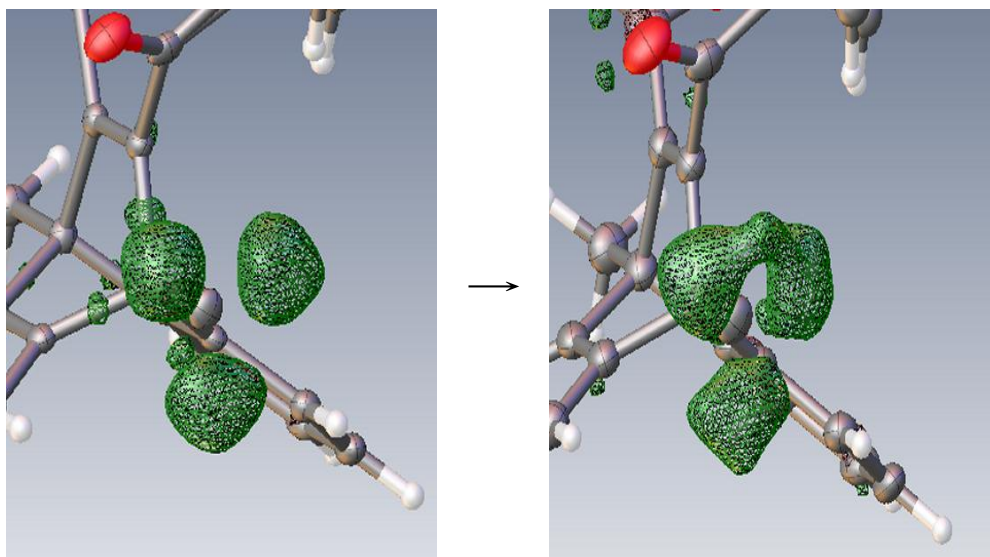


図 2. X線構造解析による紫外光照射による橋頭置換基の水素原子付近の電子密度の乱れ