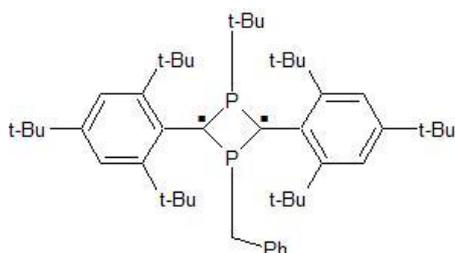


 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2015 年 11 月 21 日
課題番号 Project No. 2014PX0007 実験課題名 Title of experiment 重原子を含む化合物中の水素原子パラメーターの 精密決定法の開発 実験責任者名 Name of principal investigator 橋爪 大輔 所属 Affiliation 理化学研究所 創発物性科学研究センター	装置責任者 Name of responsible person 日下 勝弘 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iBIX (BL03) 実施日 Date of Experiment 2014 年 11 月 14 日～11 月 19 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-Benzyl-3-*t*-butyl-2,4-bis(2,4,6-tri-*t*-butyl)-1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyl (1)



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.

4 員環骨格上にラジカル炭素をもつビラジカル種(1)のラジカル電子を X-N 法で観測すること
 目的として実験を行った。

回折データの収集は、BL03 に設置された iBIX を用いて、窒素吹付型低温装置を用いて、
 100 K にて行った。単結晶試料の大きさは、 $1.5 \times 0.8 \times 0.8 \text{ mm}^3$ (0.96 mm^3)であり、直径約 1 mm
 のアルミニウム棒に接着して回折装置にマウントした。一方位における露光時間は4.5時間であ
 った。得られたデータを積分およびスケールリング処理後($R_{\text{int}} = 0.1595$)、X 線回折法により得られ
 た構造を用いて、SHELXL-2014 により構造精密化を行った。

解析の初期段階では、X 線回折法で得られた分子の構造を剛体として取扱い、温度因子の
 みを精密化した。このとき、水素原子も異方性温度因子にて精密化した。次に、温度因子、原子
 座標を精密化し、最終構造とした。最終 R 因子($I > 2\sigma(I)$)は、 $R(F)$, $wR(F^2)$ がそれぞれ、0.0933,
 0.1661 だった。

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

Figure 1 に今回の中性子回折実験で得られた分子構造(ORTEP 図)を示す。非水素・水素原子ともに異常な大きさ、および形状の熱振動楕円体は見られなかった。4 員環内の C-P 結合距離および、対角の C...C, P...P 距離を X 線解析の結果と併せて Table 1 に示す。C-P 結合および、対角にある P 間(P1...P2)距離は、X 線回折と中性子回折で顕著な違いが見られなかった。一方、対角の C...C 距離は、X 線回折よりも中性子回折の方が長かった。これはラジカル電子が対角の C 原子方向に分布を持つことが原因であると考えられる。

X-N 等高線の作成を行ったが、結合電子が明確に現れず、かつ、原子位置が大きな負のピークが残った。これは中性子回折と X 線回折データ間のスケールリングが適切でないためであると考え、現在、方法を検討している。

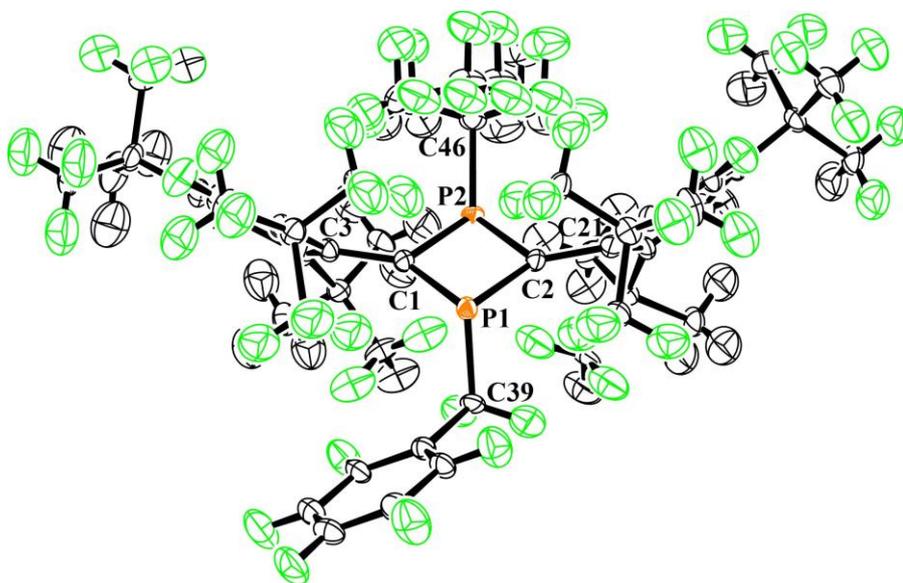


Figure 1 ビラジカル種(1)の単結晶中性子構造解析により得られた分子構造(ORTEP 図, 50% probability level)。

Table 1 ビラジカル種(1)の C-P-C-P 4 員環内結合距離および近接原子間距離 (Å)

	C1-P1	C2-P1	C1-P2	C2-P2	P1...P2	C1...C2
中性子回折	1.799(6)	1.784(6)	1.733(6)	1.727(6)	2.441(7)	2.536(5)
X 線回折	1.7950(5)	1.7868(4)	1.7201(4)	1.7237(5)	2.4428(2)	2.5262(6)