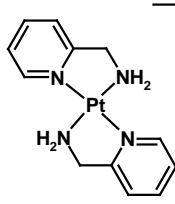
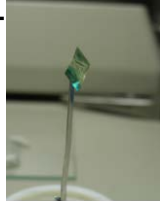


 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2011.2.17
課題番号 Project No. 2010AX0001 実験課題名 Title of experiment 単結晶フォトリソミック白金錯体の着色種の構造決定 実験責任者名 Name of principal investigator 中村振一郎 所属 Affiliation (株)三菱化学科学技術研究センター	装置責任者 Name of responsible person 田中伊知朗 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL03 iBIX 実施日 Date of Experiment 2010.11.7~11.10

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>今回の実験ではiBIXを用いて、ビス(2-アミノメチルピリジン)白金(II)塩化物・一水塩, <math>[Pt(amp)_2]Cl_2 \cdot H_2O</math> (amp=2-aminomethylpyridine, <math>C_6H_8N_2</math>) (図1)の単結晶中性子回折測定を行った。この白金錯体結晶は室内灯程度の強度の可視光照射で顕著なフォトリソミズムを示す。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、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</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;">  </div> <div style="flex: 0.5; text-align: center;"> <p>2+</p> </div> <div style="flex: 1;">  </div> </div> <p style="text-align: center;">図1. 白金錯体の構造式とフォトリソミズムを起こした単結晶の写真</p>
--

<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。3.0x3.0x1.3mmの結晶をアルミピンに接着し、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蛍光灯による可視光照射を30分行って結晶中に着色体化学種を生成させた。その後、iBIXの三軸型ゴニオメータの中心に結晶をマウントし、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<math>\pm 0.2^\circ</math>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5mm<math>\phi</math>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20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120KW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、その後、セカンドフレームである3.3~7.3Åとなるようにディスクチョッパーの位相を切り替えて引き続き測定を行った。1セット当たりのTOパルス数は、ファーストフレームでは90000パルス(約1時間)、</p>
---

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

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55セットずつ、合計110セットの測定を行った。測定に要した時間は3日間であった。得られた回折パターンの一例を図2に示す。この図の通り、試料結晶からは空間方向、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 $0.6\text{\AA}$ 付近までブラッグ反射を確認することが出来た。

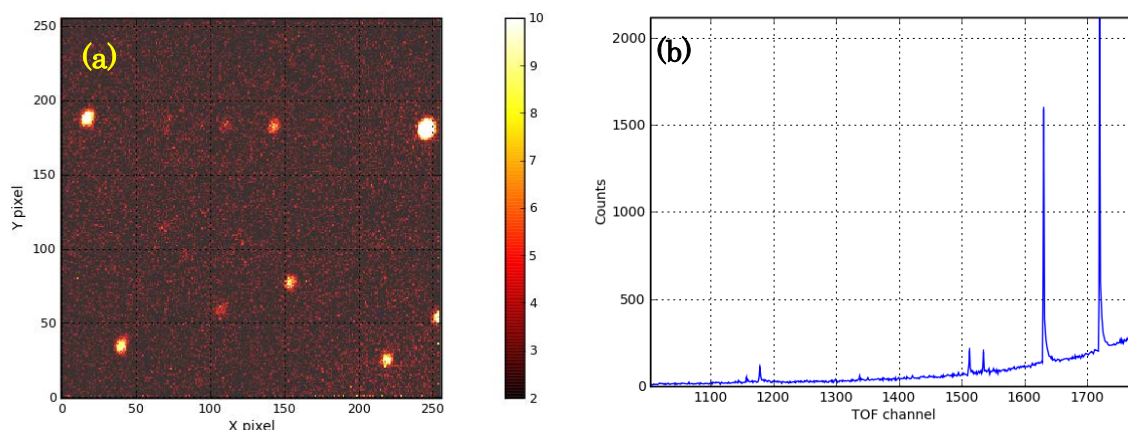


図2 最も高角側に配置された検出器で観察した、試料結晶から得られた回折パターン (a)X-Y平面でスライスした回折像 (b)TOF方向の回折像

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STARGazer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 $a=13.374(1)\text{\AA}$ 、 $b=14.594(2)\text{\AA}$ 、 $c=8.090(1)\text{\AA}$ 、 $\beta=103.44(1)^\circ$ (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、STARGazer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、図3に示すように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。これまでにファーストフレームのデータについてUB行列の精密化を行い、ほぼすべてのデータセットについて妥当なUB行列を見出すことに成功している。

本実験で得られた回折データについては、現在各ブラッグ反射の積分強度の算出と強度補正を進めると共に、セカンドフレームのデータについてもUB行列の算出を行っている。また、本結晶についてはiBIXでの測定と同一温度で単結晶X線回折データも測定しており、iBIXのデータの処理が終わり次第中性子とX線の双方の回折データを用いた結晶構造解析を行う予定である。

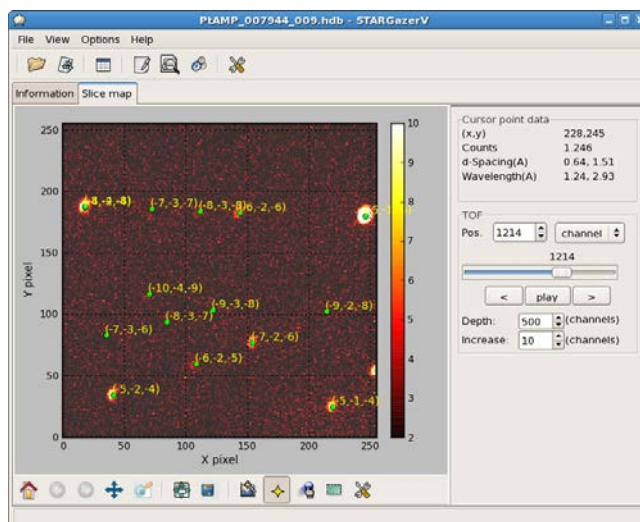


図3 ブラッグ反射の計算位置と実測値。図中の緑色の点がブラッグ反射の計算位置を示す。