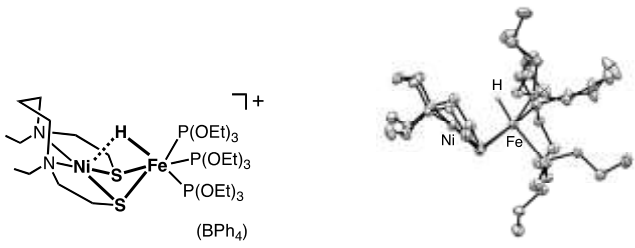


| | |
|---|--|
|  MLF Experimental Report | 提出日 Date of Report 2013/5/30 |
| 課題番号 Project No. 2012PX0004 実験課題名 Title of experiment 単結晶中性子回折による [NiFe]ヒドロゲナーゼモデル錯体の構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 小江誠司 所属 Affiliation 九州大学 工学部 応用化学部門 | 装置責任者 Name of responsible person 田中 伊知朗 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iBIX 実施日 Date of Experiment 平成 24 年 5 月 30 日 13 時 ~ 平成 24 年 6 月 4 日 13 時 |

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. | |
| Sample; [NiFe]ヒドリド錯体 (右図参照). Formula; $C_{53}H_{90}BFeN_2O_9NiP_3S_2$. Lattice parameters; $a = 19.314(4) \text{ \AA}$ $b = 14.483(3) \text{ \AA}$ $c = 21.771(5) \text{ \AA}$ $\beta = 103.400(3)^\circ$ $V = 5923(2) \text{ \AA}^3$ Space group; $P2_1/n$ |  <p style="text-align: center;">[NiFe]ヒドリド錯体の分子構造とX線構造解析より得られた ORTEP 図</p> <p>* Fe に配位した水素のみを重水素に置換したものを中性子回折用のサンプルとした</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下さい。) | |
| Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons. | |
| <p>調製後にドライアイス中で保管、運搬した[NiFe]ヒドリド錯体の単結晶を、iBIX にマウントした。試料は iBIX 本体のすぐ脇で保管容器から出し、アピエゾングリスでアルミニウムピンの先端に固定してから素早く 120K の窒素ガスが流れる iBIX 試料位置にセットすることで、試料結晶の劣化を防いだ。</p> <p>測定は窒素ガス吹付型低温装置を用いて 120K で行った。測定に用いた単結晶試料の大きさは $1.6 \times 1.4 \times 1.2 \text{ mm}$ であった。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 $\pm 0.2^\circ$ 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完浴する $5 \text{ mm}\phi$ 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た。測定時の加速器の出力は約 200KW であった。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 $0.5 \sim 4.0 \text{ \AA}$ を選択し、その後、セカンドフレームである $3.3 \sim 7.3 \text{ \AA}$ 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 セット当たりの測定時間は、ファーストフレームでは約 2 時間、セカンドフレームでは約 24 分とし、それぞれでゴニオメー</p> | |

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

タの角度値を変えながら 48 セットずつ、合計 96 セットの測定を行った。得られた回折パターンの一例を図 1 に示す。この図の通り、観測されたブラッグ反射は一般的な有機結晶から得られるもの比べて非常にブロードなものであった。また、 d -space で 1.0\AA 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 STARGazer を用いて UB 行列の決定およびブラッグピークの積分処理を行った。ブラッグピークがブロードだったため、UB 行列の決定に際しては X 線で得られていた格子定数を元に結晶の方位を求め、更に生データにおける角ブラッグ反射の予想位置の強度が最大となるように UB 行列およびゴニオメータ値、検出器位置の精密化を行った。その結果、これまでにファーストフレームのほぼ全てのデータセットについて、妥当な UB 行列を見出すと共にブラッグピークの積分処理を行うことが出来た。本実験で得られた回折データを用い、構造解析を行った結果、図 2 に示す原子散乱長密度マップを得ることができた。

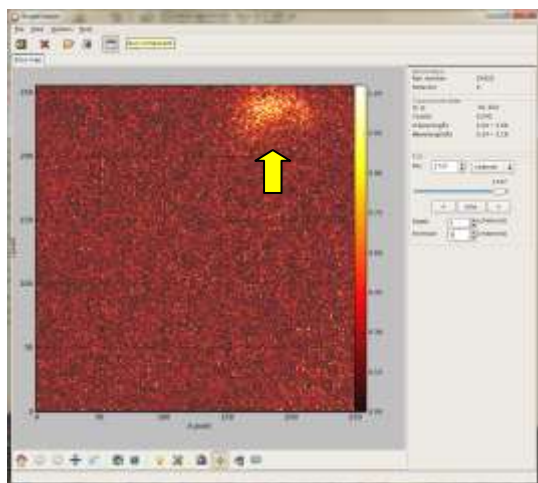


図 1 iBIX で測定した[FeNi]ヒドリド錯体のブラッグ反射(矢印)

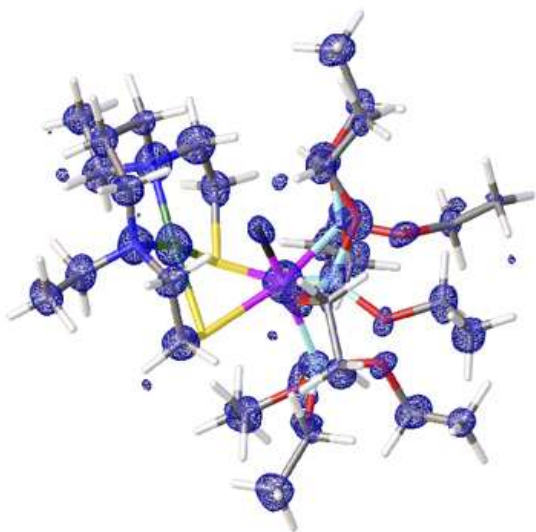


図 2 原子散乱長密度マップ