

単結晶フォトクロミック白金錯体の 中性子構造解析

総合科学研究機構(CROSS) 東海事業センター

大原 高志

共同研究者

松下 信之 (立教大学)

中村 振一郎 (理研/三菱化学)

荒木 孝誠 (東京大学)

尾関 智二 (東京工業大学)

日下 勝弘 (茨城大学)

田中 伊知朗 (茨城大学)

細谷 孝明 (茨城大学)

山田 太郎 (茨城大学)

栗原 和男 (原子力機構)

新村 信雄 (茨城大学)

分子性結晶における単結晶中性子構造解析の役割

各原子に対する中性子およびX線の散乱長

^1H $^2\text{H}=\text{D}$ C N O Na S Cl

(相対比)	-0.3	1.0	(1)	2.0	0.75	0.28	0.17	3.6
中性子								
原子散乱長 $\times 10^{-12}\text{cm}$	$(-0.37)^2$	$(+0.67)^2$	$(0.67)^2$	$(0.94)^2$	$(0.58)^2$	$(0.36)^2$	$(0.28)^2$	$(1.17)^2$

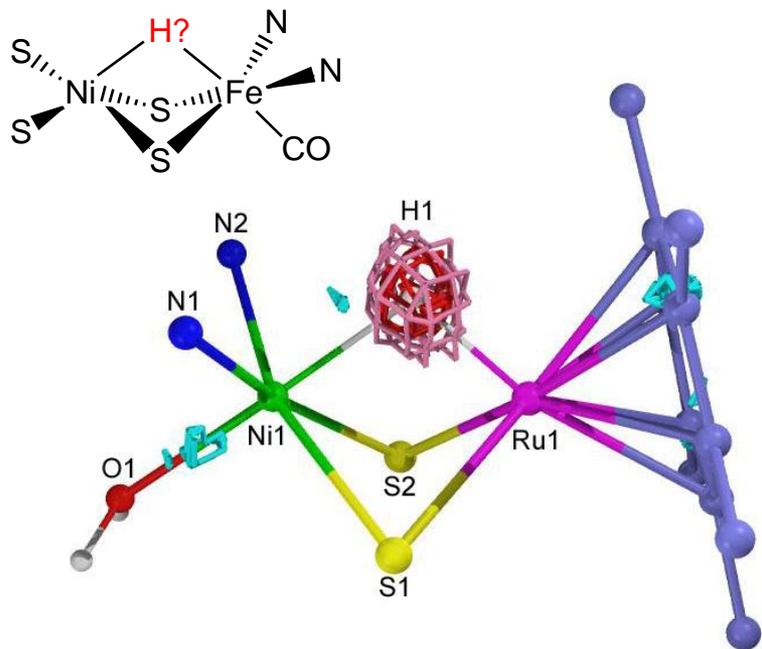
0.03 0.03 (1) 1.4 1.8 3.7 7.1 8.1

(相対比)	0.03	0.03	(1)	1.4	1.8	3.7	7.1	8.1
X線								
原子散乱因子	$(0.28)^2$	$(0.28)^2$	$(1.69)^2$	$(1.97)^2$	$(2.25)^2$	$(3.10)^2$	$(4.50)^2$	$(4.80)^2$

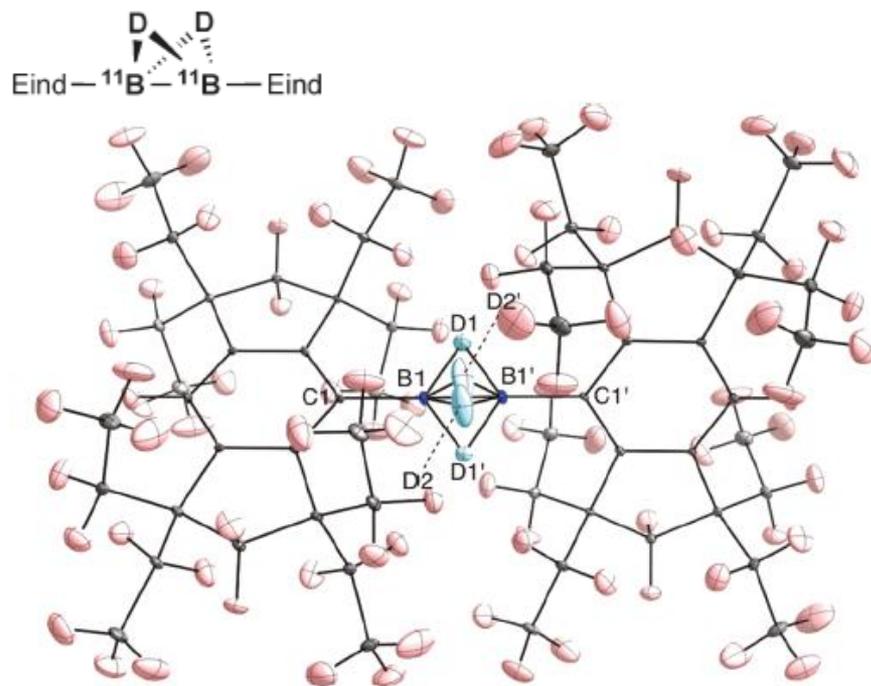
水素原子の観察が容易

➡ 分子中の水素原子を確実に観察するための分析手段

単結晶中性子構造解析による分子中の水素原子の観察



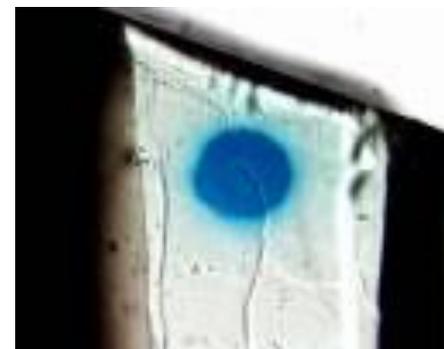
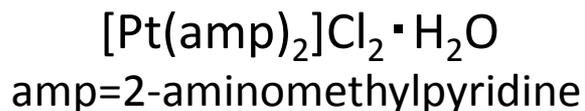
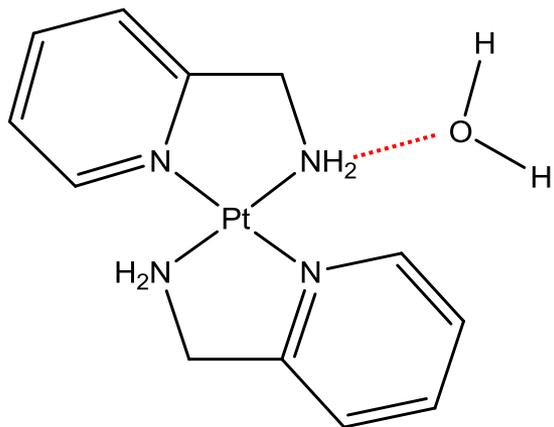
[NiFe]ヒドロゲナーゼモデル錯体の
単結晶中性子構造解析(BIX-3/JRR-3)
重金属を架橋する水素原子の観察
Ogo, Ohhara, et al., Science, 2007



Bを架橋する重水素原子を持つジボラン
化合物の中性子構造解析(SXD/ISIS)
ディスオーダーした重水素原子の観察
Shoji, Hashizume, et al., JACS, 2011

X線では観察が難しい水素/重水素原子の決定的な観測手法

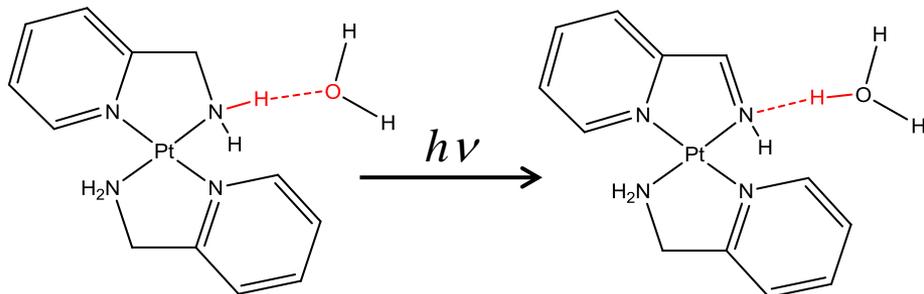
単結晶フォトクロミック白金錯体の中性子構造解析



白金錯体としては極めて稀な青色の呈色を示す。しかし、どのような化学種が生じているか、解明できていない。

- ◆ 水和水を含む結晶では青色の化学種が安定化する。
- ◆ N-HをN-Dに置換することで青色化学種が安定化する。

分子中のN-Hと水和水の間の水素結合が、青色化学種生成に大きく関与している。



proton transfer?

量子化学計算では、Pt(amp)₂と水和水の間のプロトン移動による呈色が示唆されている。



単結晶中性子構造解析で移動したプロトンを捉えたい

青色化学種の中性子回折測定に必要な条件

低温条件下での準安定化学種のトラップ

- ⇒ ● 低温環境下での単結晶中性子回折測定

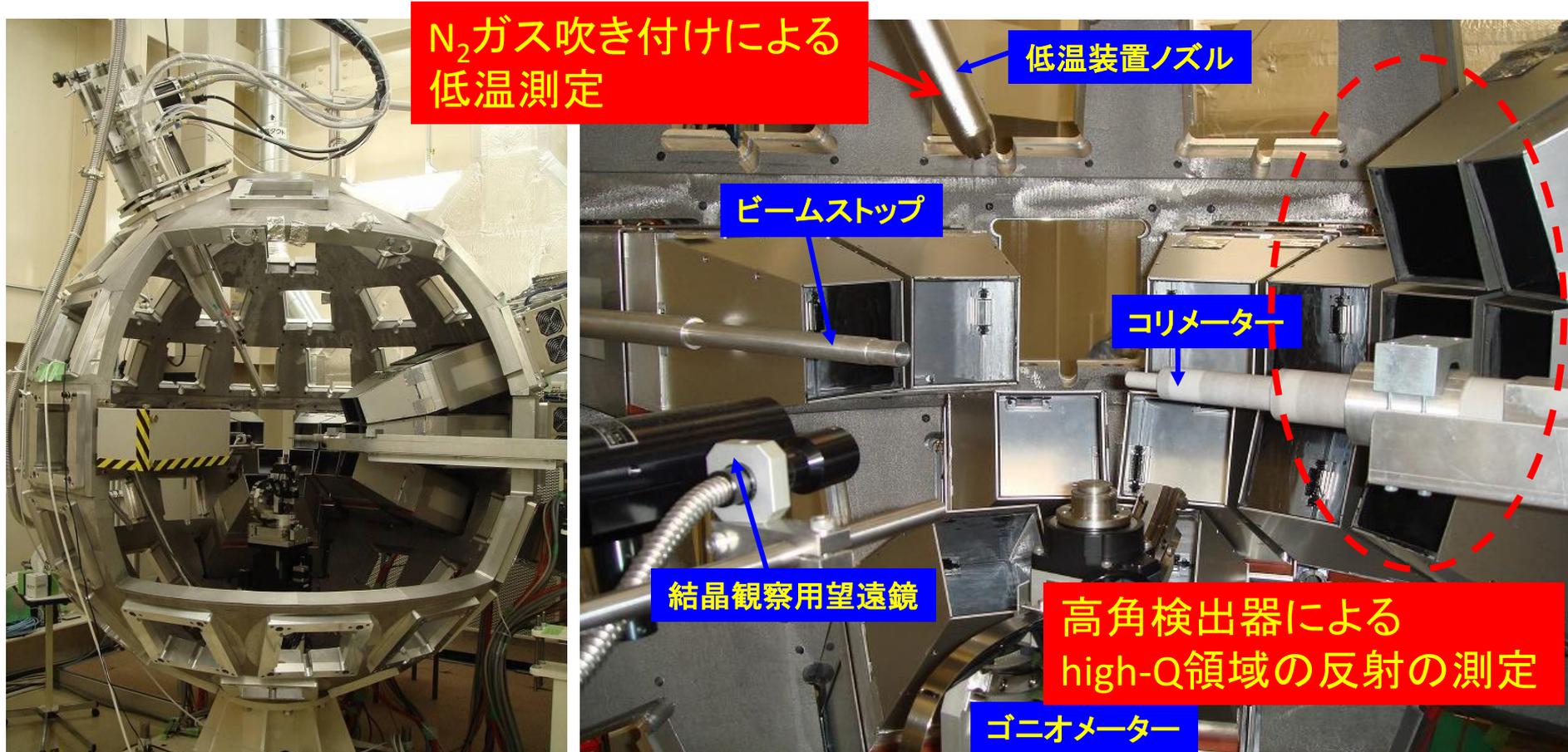
結晶中の準安定化学種の占有率は大きくない(10%程度)

- ⇒ ● $\sin\theta/\lambda$ の大きい(high-Q領域の)ブラッグ反射の測定
- 線源が強く、高いS/Nが得られる



J-PARCでの単結晶中性子回折測定

茨城県生命物質構造解析装置：iBIX (J-PARC/MLF BL03)



構造生物、化学研究用にデザインした単結晶回折計

実験室系の単結晶X線回折計と類似の試料環境

試料結晶への光照射とiBIXでの単結晶中性子回折測定



測定に用いた単結晶試料
Size: 3.0x3.0x1.5mm

蛍光灯での可視光照射
(30分, 室温)

↓
青色に呈色

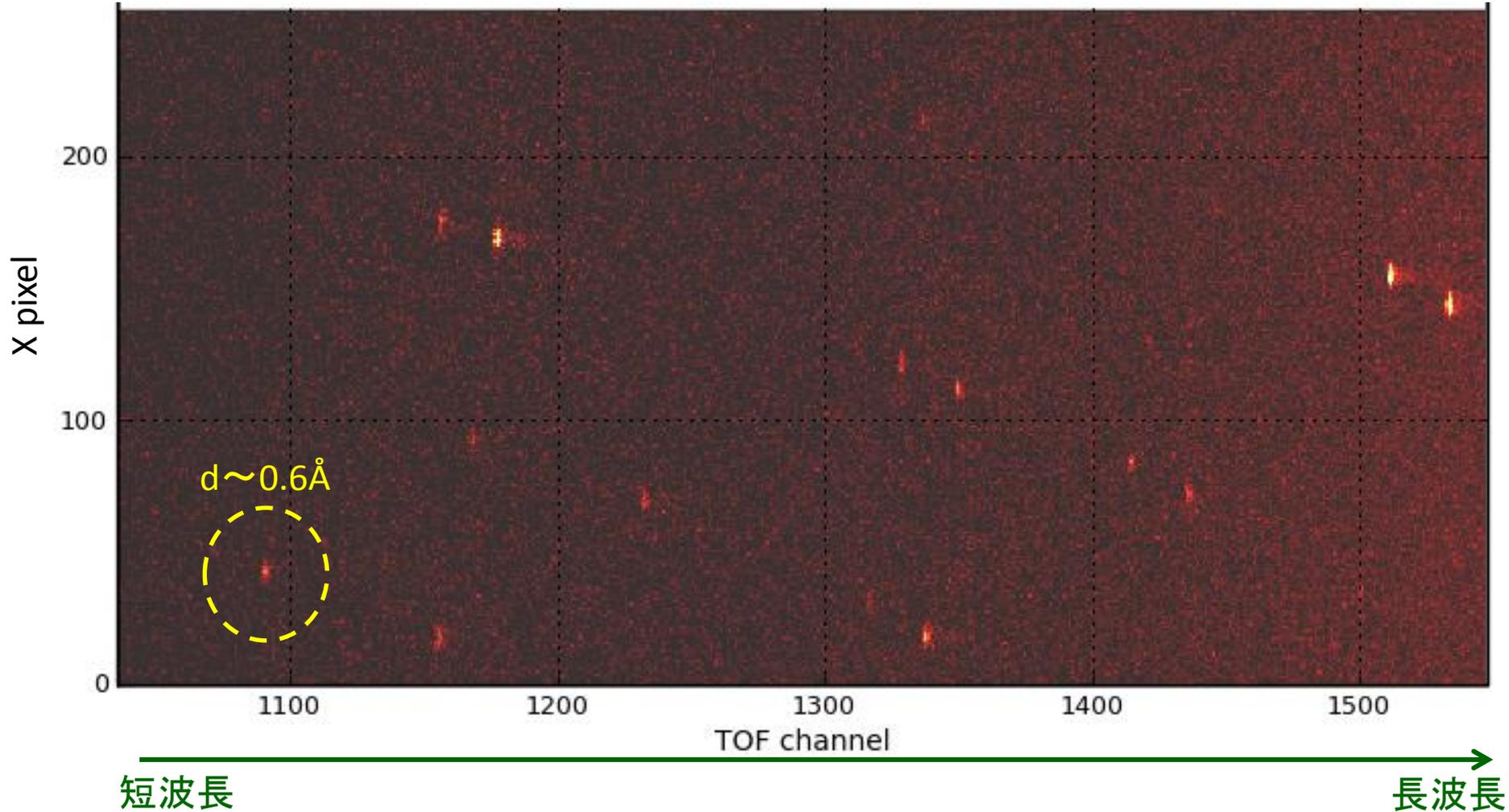


加速器出力: 120kW 測定時間: 3日間 測定温度: 120K(N₂吹付け) 測定セット数: 110セット
波長: 0.5~4.0Å(1st frame), 3.3~7.3Å(2nd frame) 露光時間/セット: 60分(1st), 6分(2nd)

中性子回折測定で得られたBragg反射

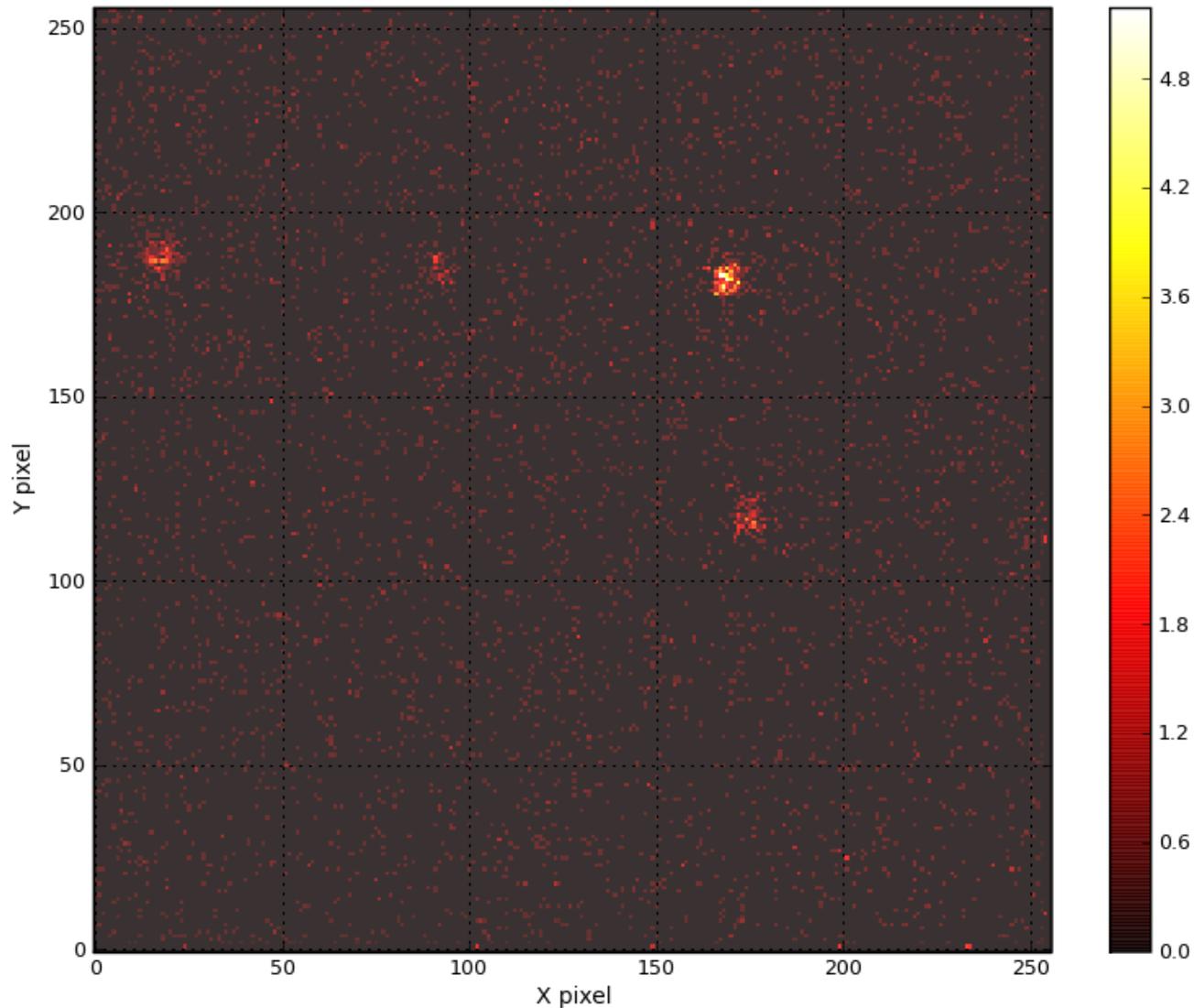
最高角の検出器($2\theta \sim 170^\circ$) に記録されたブラッグ反射

X pixel: 検出器の水平方向 TOF channel: 波長の変数



d-space $\sim 0.6 \text{ \AA}$ (MoK α で $2\theta \sim 72^\circ$ 相当) の反射まで観測

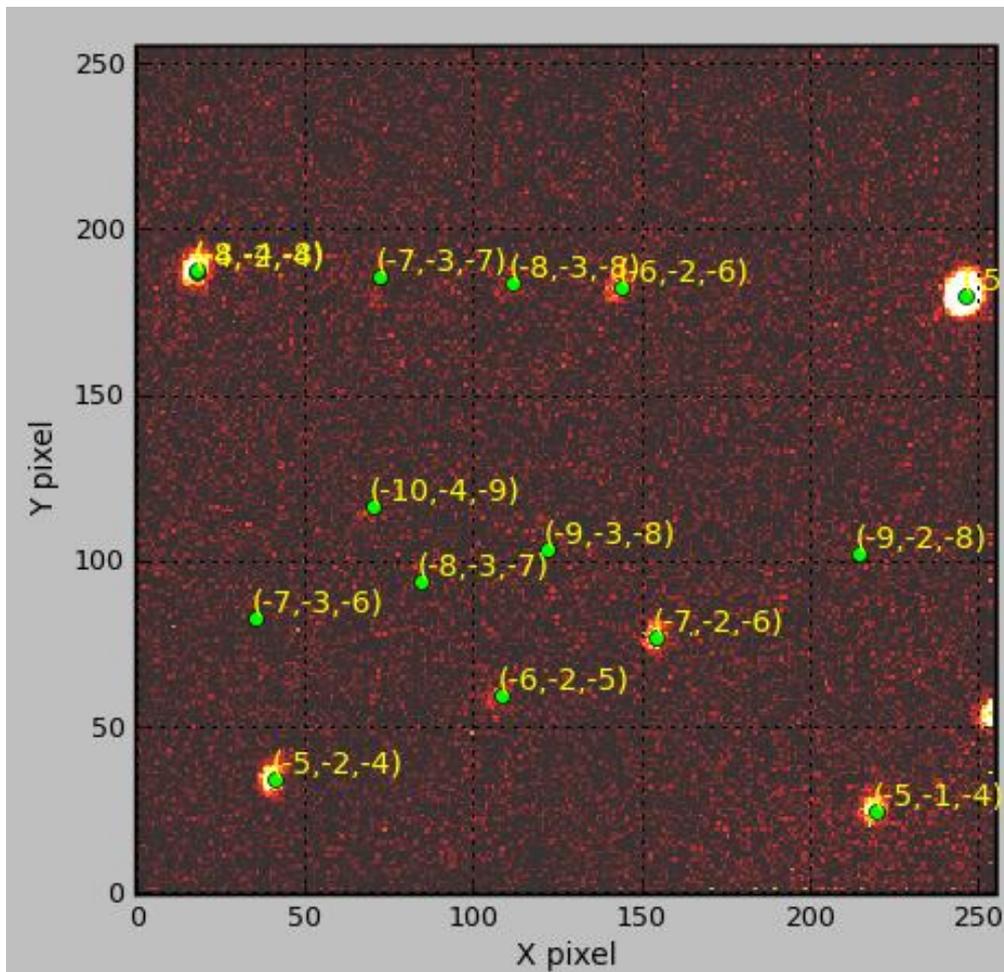
High-Q領域のブラッグ反射



最高角の検出器($2\theta \sim 170^\circ$)で、 $\lambda: 1.15 \sim 1.19 \text{ \AA}$ の領域に記録されたブラッグ反射。
d-spaceが 0.6 \AA 前後というhigh-Q領域にあるが、はっきりと観察できている。

測定した回折データの処理

iBIX用に開発したデータ処理ソフト”STAR Gazer”を用いたデータ処理



空間群: $P2_1/n$

格子定数:

$a=8.090(1)\text{\AA}$, $b=14.594(2)\text{\AA}$, $c=13.374(1)\text{\AA}$
 $\beta=103.44(1)^\circ$

d_{min} : 0.6\AA

全反射数: 15996

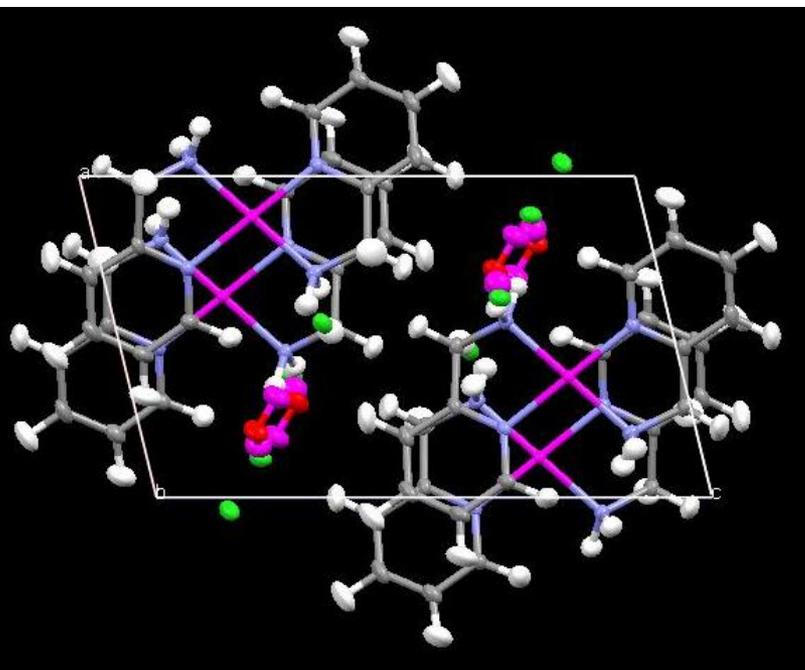
独立反射数: 5380

Completeness: 80%

R_{merge} : 0.1408

観測されたブラッグ反射に対して、問題なく指数付を行うことが出来た

中性子構造解析で得られた構造



空間群: $P2_1/n$

格子定数: $a=8.090(1)\text{\AA}$, $b=14.594(2)\text{\AA}$, $c=13.374(1)\text{\AA}$

$\beta=103.44(1)^\circ$

$\lambda_{min}: 1.2\text{\AA}$, $d_{min}: 0.6\text{\AA}$

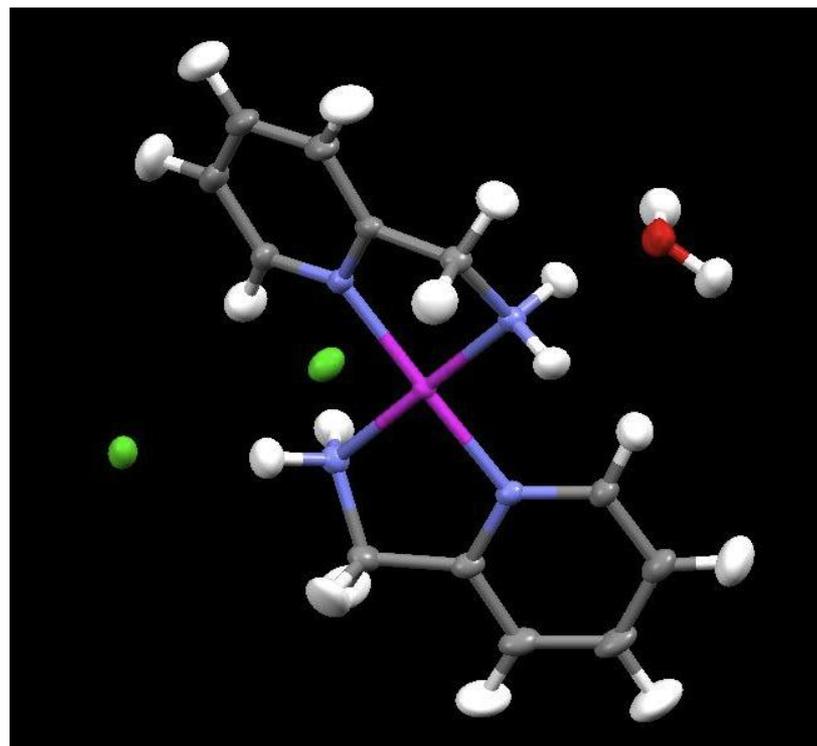
$R_{int}: 0.1408$

$R: 0.0839(F_o > 4\sigma(F_o) \text{ 4048 refls.}), 0.1194(\text{all 5380 refls.})$

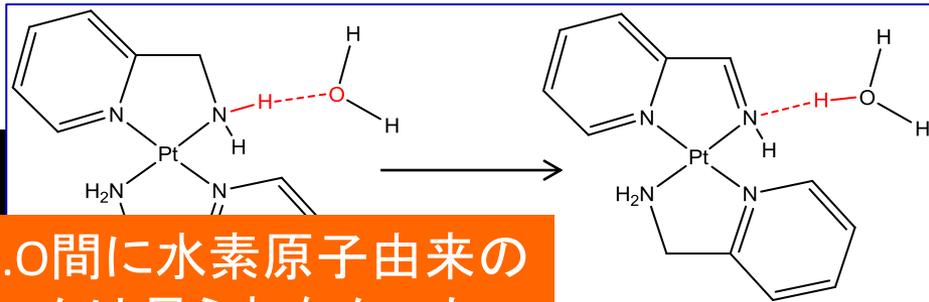
X線構造解析の結果を初期構造として用いた。

水素原子を含む全ての原子について、異方性温度因子で精密化を行った。

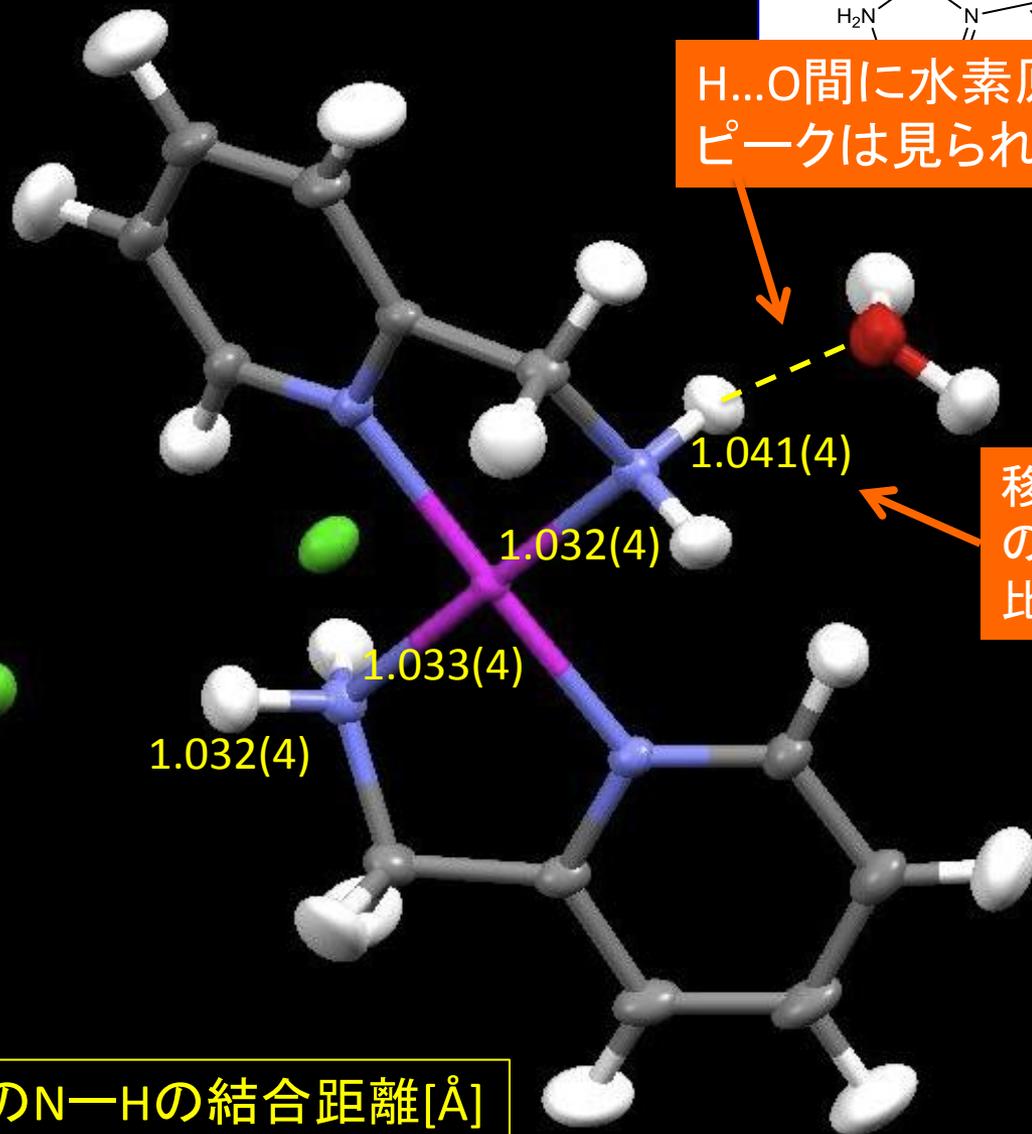
構造に対する束縛条件は特に加えていない。



Proton transfer?



H...O間に水素原子由来のピークは見られなかった



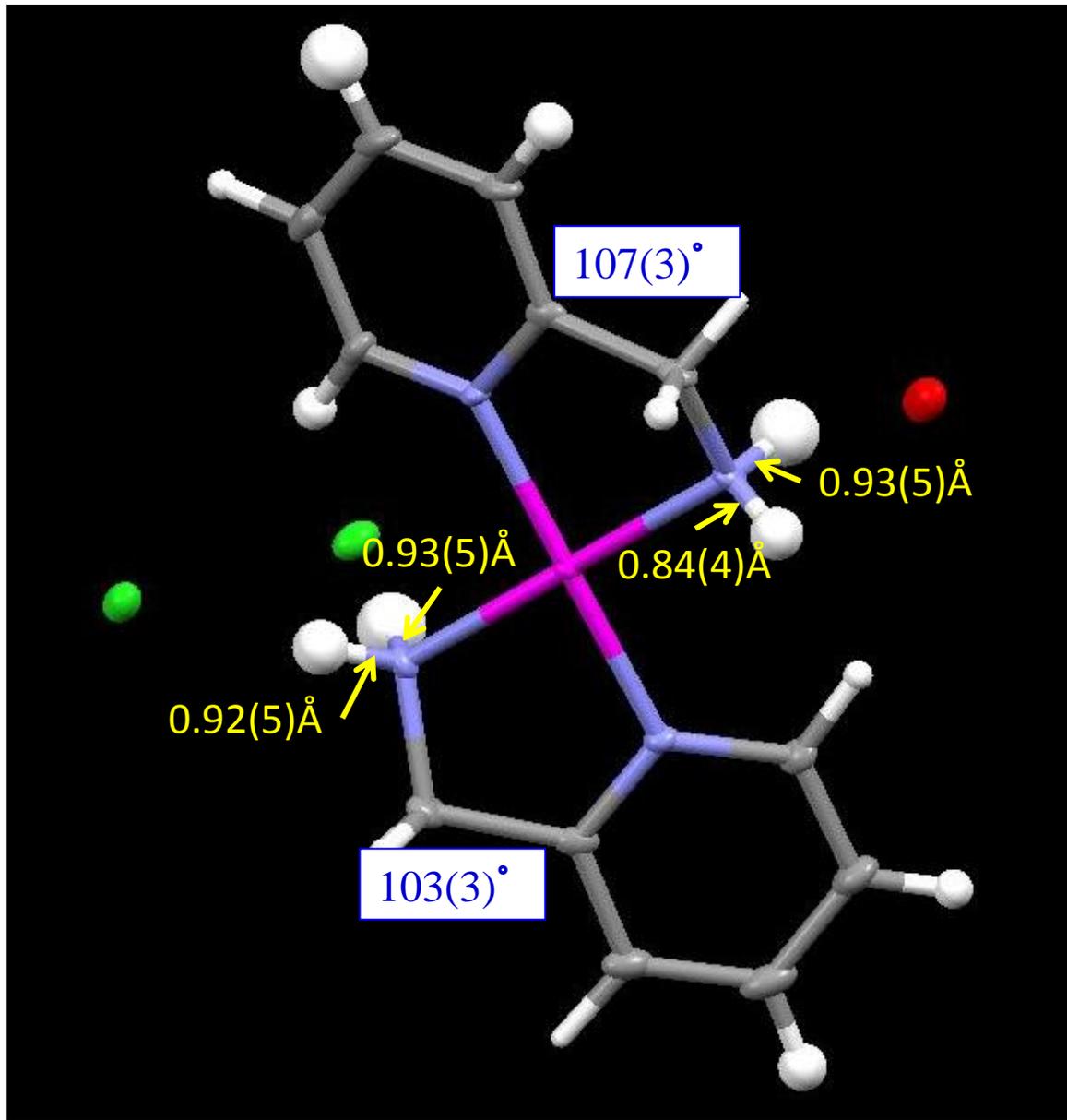
移動すると期待されるHとNの距離が、他のN-H距離に比べて1/100Å伸びている。

ごく僅かだが、プロトン移動が起こっている可能性

可視光照射で生じる化学種は吸収係数が大きく、微量でも強く呈色する。

4箇所のN-Hの結合距離[Å]

単結晶X線構造解析で得られた結晶構造



実験室系のX線(MoK α)で測定

注目した水素原子の結合長、結合角については、中性子に比べてe.s.d.が1桁大きくなった。

まとめと展望

- ◆ iBIXを用いた単結晶中性子構造解析の結果、フォトクロミック白金錯体中の水素原子の結合長、結合角について、X線に比べて1桁小さいe.s.d.で決定することが出来た。
- ◆ 白金錯体分子中のN-Hと水和水の間でのプロトン移動が示唆された。
- ◆ 今後、同一結晶の無着色状態での中性子回折実験結果との差をとることで、着色化学種の詳細な情報が得られることが期待される。