 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2008P0031 実験課題名 Title of experiment 自己集合性錯体の配位空間を利用した化学反応の直接観察 実験責任者名 Name of principal investigator 河野 正規 所属 Affiliation 東京大学 院工	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 2009年1月28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.
アダマンタン包接かご状Pd錯体、 $C_{172}H_{160}N_{48}O_{36}$ Pd ₆ 、単結晶 ネットワーク錯体、 $C_{78}H_{76}I_6N_{12}S_4Zn_3$ 、単結晶

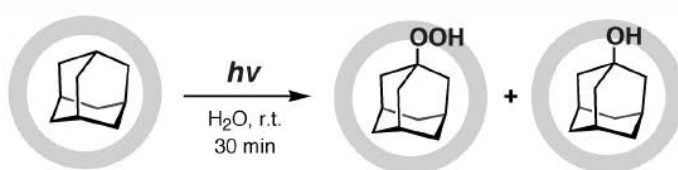
2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
--

実験方法および結果

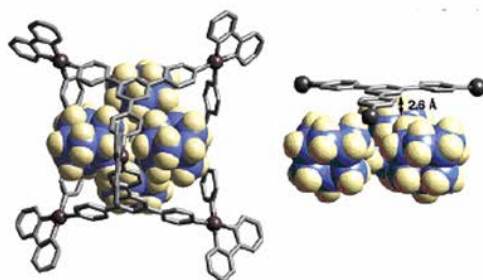
今回(1)X線 で劣化してしまうネットワーク錯体の中性子線構造解析を目指した。また、(2)自己組織化体のユニークな光反応の起源を検討するために、包接体の初期構造の検討を目指した。

ネットワーク錯体の単結晶 (Orthorhombic: $a = 27.469(1)$, $b = 13.6888(3)$, $c = 45.9961(5)$ Å; $V = 17295.3$, Space Group: $Pbca$) を二液拡散法により結晶をミリメートルサイズまで成長させた。また、下図に示すかご状錯体 (Tetragonal: $a = b = 29.579(9)$ Å, $c = 33.202(9)$ Å; $V = 29049(11)$, Space Group: $P43212$) に関しては、濃縮法によりミリメートルサイズの結晶を得た。いずれも母液につけたままの状態でも J-PARC まで運搬し、その時までは結晶性は良好であった。

(a)



(b)



窒素吹付け低温装置を持ち込み、実験は 90K で行った。フラッシュフリージングにより、プロテクトで保護された結晶を瞬間冷凍し、回折データの測定を行った。

今回、回折データが得られる分解能を見積もるため、3 台の検出器を iBIX 検出器支持台に設置し、反射データの測定を行った。1 時間露光により回折点を観測を試みたが、まったく回折点を観測することができなかった。そのため、IP と併用することにより、広い範囲でのデータの収集を同時に行った。その結果、ネットワーク錯体に関しては、6 時間程度の露光により 2 点の回折点を IP の低角領域で確認することができた。iBIX では、等価位置に 1 点の回折点を確認することができ、IP で観測された回折点が確かにブラッグ反射であることを確認した。しかし、指数付けにはいたらなかった。

今回検出器が高角に設置されていたためと $3\text{mm} \times 0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ の比較的小さな結晶を用いたため、ネットワーク錯体では反射点が 1 点のみ観測された。明らかに結晶サイズが小さかったと言える。構造解析を行うためには、現在の強度よりも少なくとも 3 桁上がるか、結晶体積が 3 桁、あるいは強度が 1 桁、体積が 2 桁、増強する必要がある。現状では我々の試料では実現不可能なスペックである。

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

また、アダマンタン包接かご状錯体は、 $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 程度の大きさであったが、結晶を拾う場所が回折計と離れていたために、結晶を移動中に劣化してしまったようである。水を多量に含んでいる結晶のために、結晶のハンドリングの環境を改善する必要がある。

具体的には、ハッチ内に偏光観察が可能な透過型実体顕微鏡と液体窒素で試料を冷却できるスペースがあるデスクが必要である。不安定な試料に対して、すばやくマウントできるようにデスクの配置なども重要である。