

「単一分子・原子レベルの反応制御」
平成7年度採択研究代表者

大橋 裕二

(東京工業大学大学院理工学研究科 教授)

「X線解析による分子の励起構造の解明」

1. 研究実施の概要

本研究では励起状態にある分子の構造を解析する手段を新たに開発し、その構造からその分子の示す物理的な性質や化学的な反応性を解明する。新たな解析手段としては、迅速に回折データを集めることができる二次元検出器 (MSGC) を搭載したX線回折装置を開発し、放射光をX線源としてミリ秒からマイクロ秒での構造解析を目指す。一方、比較的長寿命の励起状態をもつ分子性結晶を探索して、上記の装置によりその励起構造と性質の解明を行なう。

2. 研究実施の内容

本研究を具体的に進めるために、東工大谷森助教授を中心とするグループは新たな二次元検出器MSGC (Micro Strip Gas Chamber) を開発している。前年度までに10 cm × 10 cmの検出器を完成した。また長時間の実験に耐えるために、キャピラリー電極を導入した。キャピラリー電極を導入した新たな検出器は安定に動作することが判明したので、実際の結晶の構造解析に利用した。X線管球を使い、0.3 mm程度の標準結晶の全データの収集は約2分で終了し、信頼度因子R値は6%程度まで収斂した。これは市販されているCCDやイメージングプレートなどの二次元の検出器を持つ回折装置と同程度の精度で、測定時間は100分の1程度まで短縮できたことを意味している。

今年度はX線源を回転対陰極型発生装置に変えて、X線の強度を約5倍に高めて、標準結晶を使って測定を行ったところ、2秒で全データを測定することができ、構造解析も成功した。これは現在市販されているCCDやイメージングプレートを利用した回折装置が約200分程度かかっていることから見ると、約4桁の時間短縮を意味している。解析手段の開発の目標は到達できる見込みとなった。なお今年度から事業団の委託開発事業として、理学電機(株)で市販品の開発を3年間で行うこととなった。

長寿命の励起状態をもつ物質の探索も進められている。前年度はホトクロミズムを取り上げ、その準安定相の構造解析に成功した。今年度は光照射によってラジカル対が生じる物質について、これまで全く構造が不明であったラジカル対の構造解

析に成功した。さらに類似のラジカル対が生成する系で調べてみると、ラジカル対生成後、別々の分子から生成したラジカル対が二量化して全く新たな分子が生成し、光照射を止めると、元の分子に戻ることが見つけられた。ラジカル対に対する新しい分野が開けるのではないかと期待される。

また中性子回折では、さらに嵩高い置換基を有するコバロキシム錯体結晶の光異性化反応を照射後の構造を解析して解明を進めている。

一方、SPring-8でのデータ測定の準備も主として姫路工大の鳥海教授のグループで進められ、BLO2のビームラインではイメージングプレートをもつ円筒型の真空カメラの製作が完了し、実際にデータ収集できるようになった。現在のところ、室温で真空にすると、バックグラウンドの改良が見られ、弱いdiffuseした回折線が観測された。さらに真空状態で10K近くの極低温になると、データの精度に問題が出てきた。これは温度による機械的な歪みが原因となっているように思われる。BLO4のビームラインでは、東工大尾関助教授のグループで微小な結晶試料のデータ収集が行われている。波長が0.3 Åと短いので、吸収の大きな重金属を含んだ結晶については微小結晶について良好な結果が得られている。今後集光系を改良して、10マイクロン程度の微小結晶を目標にする必要がある。

通常のイメージングプレートを利用した回折装置の実験では、マシンタイムの関係で未だ不十分な結果しか得られていないが、今年度からさらにマシンタイムが増えるので、実験条件はよくなる見通しである。そこで、完成したMSGCを持ち込んで、ミリ秒、マイクロ秒の実験を目指す。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

Crystalline-State Racemization of Cobaloxime Complexes. 21. Racemization of a Bulky (R)-1,2-Bis(ethoxycarbonyl)ethyl Group Hiroyuki Sato and Yuji Ohashi Bull. Chem. Soc. Jpn., 72, 367-375 (1999).

Enantioselective Photochemical Reactions of N-Phenyl Enaminones in Inclusion Complex Crystals Using a Chiral Host Compound Fumio Toda, Hisakazu Miyamoto, Tomoyuki Tamashima, Masato Kondo, and Yuji Ohashi J. Org. Chem., 64, 2690-2693 (1999).

X-ray Analysis of Structural Changes in Photochromic Salicylideneaniline Crystals. Solid-State Reaction Induced by Two-Photon Excitation Jun Harada, Hidehiro Uekusa and Yuji Ohashi J. Am. Chem. Soc., 121, 5809-5810 (1999).

Mechanism of deuterium-hydrogen exchange in the photoisomerization of cobalt complex Y. Ohashi, T. Ohhara, J. Harada, I. Tanaka, S. Kumazawa, and N. Niimura J. Phys.Chem.Solid, 60, 1515-1517 (1999).

Racemic-to-Chiral Transformation in Cobaloxime Complex Crystals Only by

Photoirradiation Takashi Nemoto and Yuji Ohashi Bull. Chem. Soc. Jpn., 72, 1971-1983 (1999).

The first in situ Direct Observation of the Light-Induced Radical Pair from a Hexaarylbiimidazolyl Derivative by X-ray Crystallography Masaki Kawano, Tomokatsu Sano, Jiro Abe, and Yuji Ohashi J. Am. Chem. Soc., 121, 8106-8107 (1999).

Photoisomerization of (2-cyanoethyl)(isonicotinic acid)cobaloxime complex in a series of isostructural host-guest complex crystals Daisuke Hashizume and Yuji Ohashi J. Chem. Soc., Perkin 2, 1689-1694 (1999).

Novel Iron Porphyrin-Alkanethiolate Complex with Intramolecular NS...S Hydrogen Bond: Synthesis, Spectroscopy, and Reactivity Noriyuki Suzuki, Tsunehiko Higuchi, Yasuteru Urano, Kazuya Kikuchi, Hidehiro Uekusa, Yuji Ohashi, Takeshi Uchida, Teizo Kitagawa, and Tetsuo Nagano J. Am. Chem. Soc., 121, 11571-11572 (1999).

Electron Density Study of KNiF₃ Crystal by Vacuum Camera Imaging Plate Method. E. A. Zhurova, V. V. Zhurov and K. Tanaka Acta Cryst. B55, 917-922 (1999)

Electron density and electrostatic potential of KNiF₃ :Multipole, orbital and topological analyses of vacuum-camera-imaging-plate and four-circle diffraction data. Y. Ivanov, E. A. Zhurova, V. V. Zhurov, K. Tanaka and V. Tsirelson Acta Cryst. B55,923-930 (1999)

Electron density of KNiF₃ : analysis of the atomic interactions V. Tsirelson, Y. Ivanov, E. Zhurova, V. Zhurov and K. Tanaka Acta Cryst. B56, 197-203 (2000)

Imaging Gaseous Detector based on Micro Processing Technology Toru Tanimori, Yuji Nishi, Atsuhiko Ochi, Yasuro Nishi Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, A436 188-195 (1999)

Novel X-ray Analyzing Methods using a MicroStrip Gas Chamber Atsuhiko Ochi, Toru Tanimori, Yuji Nishi, Tsutomu Nagayoshi, Yasuro Nishi, Yuji Ohashi, Hidehiro Uekusa, Hidenori Toyokawa, Katsuaki Inoue, Tetsuro Fujisawa SPIE Vol.3774 76-86 (1999)

Development of a hybrid MSGC with a conductive capillary plate Yuji Nishi, Toru Tanimori, Atsuhiko Ochi, Yasuro Nishi, Hidenori Toyokawa SPIE Vol.3774 87-96 (1999)