

「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 10cm×10cm の検出器を完成し、実際に可視光の照射で変化する結晶について、約2秒で変化が最大になることを見つけ、時分割構造解析が可能であることを示した。しかし陰極線と陽極線の間を高電圧がかけられているため、容易に実験中に切断されて、長時間の実験には耐えられないことが判明した。そこでキャピラリー電極を導入することで低電圧に下げることができ、しかも増幅率を上げることに成功した。これらの技術について3つの特許を申請している。

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、0.3mm 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。さらにどこまで短縮できるかを確かめたところ、約17秒でも全データを収集できることが判明し、そのデータから構造解析も可能であることが証明された。これは1000分の1程度まで時間短縮できることを示しており、手段の開発の目標は到達できる見込みとなった。

長寿命の励起状態をもつ物質の探索も進められている。その中で光照射で色の変

化を可逆的に示す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。これはデータの精度の向上だけでなく、結晶内部にまで光の透過を良くして、いかに多くの準安定相を作るかが問題であったが、二光子吸収という方法を使って成功した。この構造から励起構造の推定は容易である。

さらに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。このラジカル対の構造と ESR スペクトルから生じたラジカルが分子内に局在化していることを明らかにした。その結果は理論計算とも一致する結果になり、準安定なラジカル対についての統一的な解釈が可能になった。

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た。BL02 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ところまで進んでいる。さらにあらたに BL04 のビームラインが使えることとなり、こちらは微小な結晶試料でもデータ収集できる装置を開発した。現在このビームラインがほぼ完成したので、次年度にはすでに開発した装置を持ち込んでデータ収集が可能になるであろう。

### 3. 主な研究成果の発表（論文発表）

#### ○ Crystal Structure of Acrylonitrile

Yoshihiro Yokoyama and Yuji Ohashi

Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 345-348 (1998)

#### ○ A Unique Crystalline-State Reaction of an Overcrowded Distibene with Molecular Oxygen: The First Example of a Single Crystal to a Single Crystal Reaction with an Extemal Reagent

Norihiro Tokitoh, Yoshimitsu Arai, Takahiro Sasamori, Renji Okazaki, Shigeru Nagase, Hidehiro Uekusa and Yuji Ohashi

J. Am. Chem. Soc., 120, 433-434 (1998)

#### ○ Direct Observation of Correlation between Crystalline-State Deuterium Transfer and Racemization of 1-Cyanoethylcobaloxime Complex by Neutron Diffraction

Takashi Ohhara, Hidehiro Uekusa, Yuji Ohashi, Ichiro Tanaka, Shintaro Kumazawa and Nobuo Niimura

Chem. Lett., 1998, 365-366

#### ○ Photoisomerization of Cobaloxime Complexes in Isostructural Host-Guest Complexes

Yuji Ohashi and Daisuke Hashizume

- Mol. Cryst. Liq. Cryst., 313, 95-104 (1998).
- X-ray Analysis of Successive Reaction in Crystalline State  
Photoisomerization of Cobaloxime Complexes  
Akiko Sekine, Mizuho Yoshiike, Yuji Ohashi, Kanako Ishida,  
Yoshifusa Arai and Yoshiaki Ohgo  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 313, 321-326 (1998).
- Bis (dimethylglyoximato-N, N') [methyl-(R)-ethano-C<sup>2</sup>] [tris (2-cyanoethyl)  
phosphine-P] cobalt (III)  
Yoshifusa Arai, Daisuke Hashizume, Hidenori Kogo, Yuji Ohashi and Yoshiaki  
Ohgo  
Acta Cryst., C34, 739-741 (1998).
- Crystalline-State Racemization of Cobaloxime Complex. XX.  
Cooperarive Motion of Solvent Molecule  
Akiko Sekine, Masaru Saitoh, Daisuke Hashizume, Hidehiro Uekusa,  
Yuji Ohashi, Yoshifusa Arai and Yoshiaki Ohgo  
Enantiomer, 3, 159-168 (1998).
- Solid State Photoisomerization of But-3-en-1-yl Group in Cobalt Complexes  
Taro Yamada and Yuji Ohashi  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 2527-2537 (1998)
- X-ray triplet refraction and triple absorption in a cobalt-complex crystal  
Kouhei Okitsu, Yoshinori Ueji, Takuyo Oguchi, Yuji Hasegawa, Yuji Ohashi  
and Yoshiyuki Amemiya  
J. Synchrotron Rad., 5, 1055-1057 (1998)
- Variation of the reaction rate in the solid-state photoisomerization of  
cobaloxime complexes by forming host-guest complexes  
Daisuke Hashizume and Yuji Ohashi  
J. Chem Soc. Perkin Trans. 2, 1931-1935 (1998).
- Real-Time in situ Observation of Chemical reactions  
Yuji Ohashi  
Acta Cryst. A54, 842-849 (1998).