

東京工業大学大学院理工学研究科 教授

大橋 裕二

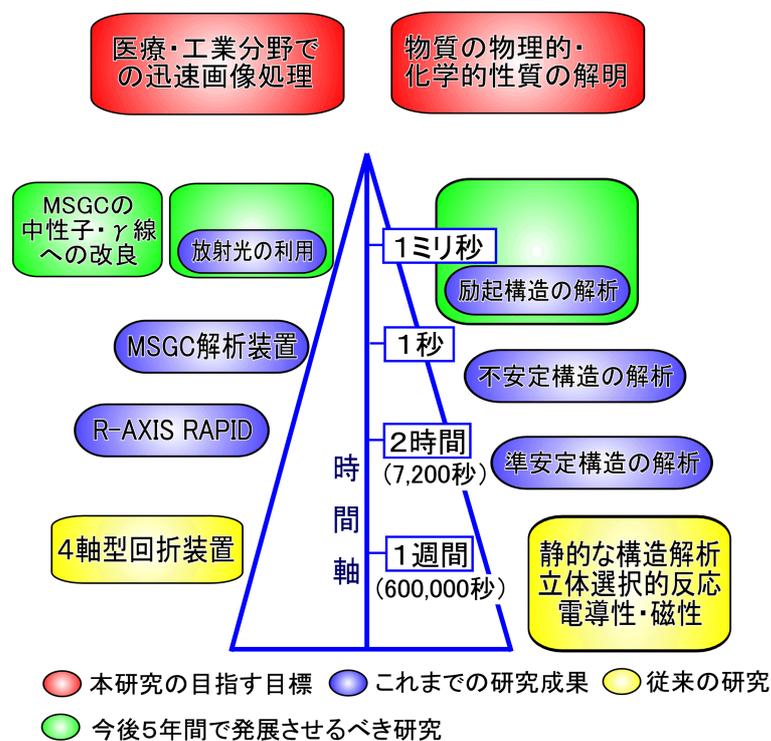
「X線解析による分子の励起構造の解明」

## 1. 研究実施の概要

物質を構成する分子は光や熱などの外部刺激によって、そのエネルギー状態は励起する。この励起した分子は非常に活性であるので、反応して新たな分子を作り、様々な物理的性質を示すことになる。現代の物質科学は分子の励起状態の性質の研究と言って過言ではない。この励起状態の性質を解明する上でもっとも重要な要因となるのは、基底状態とは異なる励起状態の構造である。これまで数多くの実験手段を駆使して励起状態の構造が研究されてきたが、励起状態のエネルギーを測定して、エネルギー状態からその構造を推定したものであって、決して励起状態の構造そのものを直接観察したものではない。直接観察するにはX線を利用した回折法によらなければならないが、励起状態は一般には短寿命であることや励起している分子の数が少ないことのために実験的には非常に困難であった。

本研究では、図に示すように、2つの方向から励起構造の解明を目指した。第一の目標は、これまでのX線検出器とは全く異なるガス増幅型の新しい二次元検出器、MSGC (Micro Strip Gas Chamber) を開発して、測定感度と測定精度を画期的に向上させた迅速回折装置を開発すること、この装置を放射光実験施設 SPring-8 で強力なX線源を使用して回折データを収集することで、わずかに生成する励起構造を精密に解析する方法を開発するという実験手段の確立することが一つの目標である。第二の目標は、長寿命の励起状態を示す分子を探索して構造解析に持ち込む条件を探求することであり、この2つの目標を達成できれば、励起構造の本質が理解できることになり、物質研究の新たな展開が可能になると提案した。

このような研究を具体的に進めるために5つのグループを構成した。すなわち、(1)迅速X線解析のために新たに二次元検出器 MSGC を開発する東工大谷森達助教授(現京都大学教授)を中心とするグループ、(2) SPring-8 で放射光を使って迅速解析を準備する姫工大鳥海教授を中心とするグループ、(3) 励起構造を解析するための方法論を開発する名工大田中清明教授を中心とするグループ、(4) 比較的安定な励起分子を探索する東工大海津教授を中心とするグループ、(5) これらのグループを統括し、実際に励起構造の解明を目指す



医療・工業分野での迅速画像処理

物質の物理的・化学的性質の解明

MSGCの中性子・γ線への改良

放射光の利用

1ミリ秒  
励起構造の解析

MSGC解析装置

1秒  
不安定構造の解析

R-AXIS RAPID

2時間 (7,200秒)  
準安定構造の解析

4軸型回折装置

1週間 (600,000秒)  
静的な構造解析  
立体選択的反応  
電導性・磁性

時間軸

す東工大大橋教授のグループである。これらの5つのグループが協力して、これまでに例の無い励起構造を実際に解析するという目標に向かって研究をスタートさせた。

第一の測定装置の開発では、全く新しいMSGCの開発に平行して、不安定分子や励起分子の探索のために、これまで使われてきた4軸回折装置に代わる迅速回折装置として、新たに回折装置 R-AXIS RAPID を開発した。従来の回折装置に比べて2桁近い時間短縮となり、不安定構造の解析や励起構造の解析に威力を発揮した。この装置は新世代の汎用回折装置として理学電機から市販され、国内ではすでに70台以上納入されている。そして新たな二次元検出器 MSGC を開発にも成功し、実際に約2秒で構造解析することができた。このMSGCの放電破壊という弱点のために長時間使用は困難であったため、この点を改良した、MPGC (Micro Pixel Gas Counter) も開発し、回折装置では画期的な進歩が見られた。放射光施設 SPring-8 では、極低温真空カメラを BL02B2 ビームラインに設置し、汎用微小結晶回折装置を BL04B02 ビームラインに設置した。これらを使って放射光での実験を可能にし、すでに  $6 \times 6 \times 33$  mm の微小な錯体結晶の解析に成功した。さらに MSGC を使って実際に構造解析を試みた。未だX線の安定度やマシンタイムが限られているために放射光では十分な結果は得られていないが、250ミリ秒での解析を可能にした。実験時間の増加とともに通常の分子でも、その励起構造の解析が可能になるであろう。

R-AXIS RAPID と CCD カメラを搭載した回折装置を使って、準安定構造や不安定構造から励起構造の解析を目指した研究を進展させた。(1) 可逆的な色変化を示すサリチリデンアニリン結晶の準安定な着色体の分子構造(これまで長年に亘ってその構造が議論されてきた)を決定した。(2) ルテニウムニトロシル錯体は光照射によって寿命の長い準安定状態が生成することが分光データから明らかにされていたが、ルテニウムに結合したニトロシル基が(Ru-NO)から(Ru-ON)へと結合の組み替えを起こしているためであることを見いだした。(3) 高分子ラジカル重合開始剤として使用されてきたヘキサアリールビイミダゾール(HABI)類は光照射により、非常に活性で不安定なHABIラジカルを生成する。この単結晶に低温下で光照射を行いながらX線回折データを収集して活性ラジカルの構造解析に成功した。(4) さらに反応性に富んだ不安定な三重項カルベンとニトレンを取り上げた。ジフェニルジアゾメタンの結晶に可視光を80Kで照射しながらX線回折データを収集して三重項カルベンを初めて観測することに成功した。さらに芳香族アジド化合物の結晶からは光照射で脱離した窒素分子とニトレン分子の構造が見つかった。低温下で光反応させながら結晶解析するという方法によって、不安定活性種の構造解析が可能になった。(5) これらの不安定構造の解析の手法を使って比較的安定な励起状態として知られる白金錯体の励起構造に挑戦した。この錯体は2個の白金原子を4個のホスホン酸で架橋した白金錯イオンであるが、可視光照射で励起して白金-白金結合距離が短くなると予想されていた。この結晶にキセノン光を照射しながら回折データを集めて構造解析を行ったところ、得られた構造はPt-Pt間距離が照射前に比べて有意に減少しており、光照射を止めると可逆的

に戻ることが判明した。励起構造を解析する道筋は明らかになった。

MSGC を開発して、放射光で分子の励起構造の解明するという当初の目標までは到達できなかったが、主要な部分は達成しているので、1, 2 年内にも目標が達成できると確信している。図に示すように。今後の5年程度のうちに、放射光を利用したデータ測定の方法論を確立し、さらに精密解析法を開発すれば、さらに広範な結晶で励起構造の解析が可能となるであろう。また MSGC あるいは MPGC を X 線だけでなく、中性子や  $\gamma$  線などにも適用範囲を広げることや、MSGC や MPGC を構造解析の検出器とするだけでなく、迅速画像処理装置として応用すれば、医療用や工業用に発展させることもできるであろう。その成果は計り知れない進歩をもたらしてくれると確信している。すでにこの方向での研究・開発も進められている。

### 谷森グループ

迅速に X 線回折データを測定するために、新たに 10 cm x 10 cm の検出面積の検出器、MSGC、の開発を行った。実際に製作して性能を調べると放電破壊を起こすという欠点が判明した。そこで中間ガス増幅器としてキャピラー電極を考案して MSGC に実装した。大橋グループと協力してこの MSGC を 4 軸回折装置のシンチレーションカウンターの代りに搭載して限界速度でデータ収集したところ、2 秒で全データ収集できた。SPring-8 の放射光を使って測定を試みたところ、250 ミリ秒で全データを集めることができた。最近、放電破壊を起こさない検出器として、微小なガスカウンターを寄せ集めた検出器、MPGC (Micro Pixel Gas Counter)、を開発した。

### 鳥海グループ

単結晶 X 線解析法を用いて励起分子の構造を決定するには、光励起に伴う微小な構造変化を極低温で観測できる高感度な X 線回折装置の開発と方法論の改良、および極微小結晶を用いた構造解析を可能とする放射光の利用が重要である。そのためにイメージングプレートを検出器とした低バックグラウンド型極低温真空 X 線カメラを開発した。この装置を SPring-8 の BL02B2 のビームラインに置いて実際にデータ収集を行った。その結果、6 x 6 x 33 mm の微小な錯体結晶の解析に成功した。大橋グループと協力して、BL04B2 のビームラインに波長の短い X 線での回折装置を製作し、重原子を含む結晶の精密解析を目指している。

### 田中グループ

結晶内の数少ない励起分子の構造を解明するには、現在の測定精度をはるかに上回る精密解析法を確立することも必要である。「解析の信頼度因子が 1 % から 0.1 % へ」を研究目標として、測定法・系統誤差の補正法・解析法の抜本的な改良を行った。

### 海津グループ

比較的安定で長寿命の励起状態として知られる白金錯体の励起構造に挑戦した。この錯

体は2個の白金原子を4個のホスホン酸で架橋した白金錯イオン、 $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H})_4]^{4+}$ 、であり、可視光照射で励起して白金-白金結合距離が短くなると予想されていた。この結晶にキセノン光を照射しながら粉末回折データを測定したところ、照射前後で格子定数の変化を示して回折角の可逆的な変化を観測した。

### 大橋グループ

長寿命の励起構造を示す結晶を探索するため、2時間程度でデータが収集できる迅速回折装置を理学電機株式会社との共同で開発した。この装置は「R-AXIS RAPID」の商品名で市販され、国内ではすでに70台以上納入されている。DIP-LABOによるSPRING-8での実験を始めている。この装置とCCDカメラを搭載した回折装置を使って、準安定構造や不安定構造から励起構造の解析を目指した研究を進展させた。(1) 可逆的な色変化を示すサリチリデンアニリン結晶の準安定な着色体の分子構造(これまで長年に亘ってその構造が議論されてきた)を決定した。(2) ルテニウムニトロシル錯体結晶中で、光照射によって(Ru-NO)から(Ru-ON)へと結合の組み替えを見いだした。(3) ヘキサアリアルビイミダゾール(HABI)類は光照射により生成するラジカルの構造解析をした。(4) 反応性に富んだ不安定な三重項カルベンとニトレンの構造を解析した。低温下で光反応させながら結晶解析するという方法によって不安定活性種の構造解析法を確立した。この手法を使って海津グループで研究された白金錯体の結晶にキセノン光を照射しながら回折データを集めて構造解析を行った。得られた構造はPt-Pt間距離が照射前に比べて有意に減少しており、光照射を止めると可逆的に戻り、励起構造を観察していることが明らかになった。

## 2. 主な研究発表

### (1) 論文発表

大橋グループ (国内6件、海外45件)

- 1) Analysis of a fast crystalline-state reaction by a new diffractometer designed for rapid data collection  
Yuji Ohashi and Hidehiro Uekusa; *J. Mol. Struct.* **374**, 37-42 (1996).
- 2) Generation of Chirality in Crystalline-state Isomerization of Cobaloxime Complexes  
Yuji Ohashi, Tekashi Nemoto and Akiko Sekine; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **277**, 1-10 (1996).
- 3) Crystalline-State trans-cis Photoisomerization of Cobaloxime Complexes  
Taro Yamada, Hidehiro Uekusa and Yuji Ohashi; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **277**, 227-233 (1996).
- 4) Recent Developments of X-ray Crystal Structure Analysis by a New Diffractometer for Rapid Data Collection  
Hidehiro Uekusa and Yuji Ohashi; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **279**, 285-289 (1996).
- 5) Quantitative comparison of photoisomerization of three cobaloxime complexes in the solid state and crystalline state  
Akiko Sekine and Yuji Ohashi; *J. Mol. Struct.*, **374**, 269-275 (1996).
- 6) Direct Observation of Hydrogen-Deuterium Exchange Reaction in Cobaloxime Crystal by Neutron Diffraction  
Yoshiaki Ohgo, Yuji Ohashi, Wim T. Klooster and Thomas F. Koetzle; *Chem. Lett.*, 445-446 (1996).
- 7) Four Polymorphs of a cobaloxime complex with different solid-state photoisomerization rates  
Keiju Sawada, Daisuke Hashizume, Akiko Sekine, Hidehiro Uekusa, Kotaro Kato, Yuji Ohashi, Kazuko Kakinuma and Yoshiaki Ohgo; *Acta Cryst.*, **B52**, 303-313 (1996).
- 8) [(R)-1,2-Bis(allyloxycarbonyl)ethyl]bis(dimethylglyoximate-N,N')-[(R)-1-phenylethylamine]cobalt(III)  
Hiroyuki Sato, Yoshii Sakai, Yuji Ohashi, Yoshifusa Arai, and Yoshiaki Ohgo; *Acta Cryst.*, **C52**, 1086-1089 (1996).
- 9) Crystalline-State Reaction of Cobaloxime Complexes. 19. A New Mode of Racemization of the 1-Cyanoethyl Group  
Yoshiaki Ohgo and Yuji Ohashi; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2425-2433 (1996)
- 10) Reactivity in molecular crystal  
Yuji Ohashi; *Current Opinion in Solid State & Material Science* 1996, **1**, 522-532.
- 11)  $\beta$ - $\alpha$ Photoisomerization of Cobaloxime Complexes in the Solid State. 5. Reaction Rate Reduced by a Hydrogen Bond  
Hiroyuki Ammano, Akiko Sekine, Yuji Ohashi, Mieko Hasegawa, Junko Sato, Yoshifusa Arai and Yoshiaki Ohgo; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3107-3114 (1996)
- 12) Complex Crystals Formed by Mixing the Component Organic Molecules in a Mortar  
Yuji Ohashi and Keiju Sawada; "The fourth ROC-Japan Joint Seminar on Crystallography, pp79-88, Hsinchu, Taiwan, (1996)
- 13) Analysis of hydrogen-Deuterium Exchange Reaction in a Crystal by Neutron Diffraction  
Yoshiaki Ohgo, Yuji Ohashi, Wim T. Klooster and Thomas F. Koetzle; *Enantiomer*, **2**, 241-248 (1997).
- 14) Crystal Structure of (Aqua)bis(dimethylglyoximate)((Z)-2-phenyl-ethen-1-yl)cobalt(III) hydrate  
Taro Yamada and Yuji Ohashi; *Anal. Sci.*, **13**, 695-696 (1997).
- 15) Crystalline-state  $\beta$ - $\alpha$  photoisomerization of cobaloxime complexes. Part 1 Generation of asymmetry in chiral crystal environment  
Akiko Sekine, Hiroaki Tatsuki and Yuji Ohashi; *J. Organomet. Chem.*, **536-537**, 389-398 (1997).
- 16)  $\beta$ - $\alpha$ Photoisomerization of Cobaloxime Complexes in the Solid State. 6. Asymmetric Induction Due to Chiral Crystal Environment  
Tsuneo Koura and Yuji Ohashi; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2417-2423 (1977).
- 17) 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 External Reagent  
Norihiro Tokitoh, Yoshimitsu Arai, Takahiro Sasamori, Renji Okazaki, Shigeru Nagase, Hidehiro Uekusa and Yuji Ohashi; *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 433-434 (1998)
- 18) 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 (1998).
- 19) Photoisomerization of Cobaloxime Complexes in Isostructural Host-Guest Complexes  
Yuji Ohashi and Daisuke Hashizume; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **313**, 95-104 (1998).
- 20) 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).
- 21) Bis(dimethylglyoximate-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).
- 22) Crystalline-State Racemization of Cobaloxime Complex. XX. Cooperative Motion of Solvent Molecule

- Akiko Sekine, Masaru Saitoh, Daisuke Hashizume, Hidehiro Uekusa, Yuji Ohashi, Yoshifusa Arai and Yoshiaki Ohgo; *Enantiomer*, **3**, 159-168 (1998).
- 23) 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).
  - 24) 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).
  - 25) 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*, **1998**, 1931-1935 (1998).
  - 26) Real Time *in situ* Observation of Chemical reactions  
Yuji Ohashi; *Acta Cryst.* **A54**, 842-849 (1998).
  - 27) 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).
  - 28) 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).
  - 29) 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).
  - 30) Racemic-to-Chiral Transformation in Cobaloxime Complex Crystals Only by Photoirradiation  
Takashi Nemoto and Yuji Ohashi; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1971-1983 (1999).
  - 31) 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).
  - 32) 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).
  - 33) Crystal Structure and Energy transfer in Double-Complex salts Composed of Tris(2,2'-bipyridine)-ruthenium(II) or Tris (2,2'-bipyridine)osmium(II) and Hexacyanochromate(III)  
Takuhiro Otsuka, Naoto Takahashi, Naoki Fujigasaki, Akiko Sekine, Yuji Ohashi, and Yoko Kaizu; *Inorg. Chem.* **38**, 1340--1347 (1999).
  - 34) Direct Observation of deuterium migration in crystalline-state reaction by single-crystal neutron diffraction. II. 3-1 Photoisomerization of a cobaloxime complex  
Takashi Ohhara, Jun Harada, Yuji Ohashi, Ichiro Tanaka, Shintaro Kumazawa and Nobuo Niimura  
*Acta Cryst.*, **B56**, 245-253 (2000).
  - 35) Optical enrichment in chiral crystal environment of [(R,S)-1-cyanoethyl][methyl (S)-alaninate]-cobaloxime complex only by photoirradiation  
Daisuke Hashizume and Yuji Ohashi; *J. Phys. Org. Chem.*, **13**, 415-421 (2000).
  - 36) X-Ray diffraction and spectroscopic studies of the light-induced metastable state of an ethylenediamine nitrosyl ruthenium complex  
Masaki Kawano, Ayako Ishikawa, Yoshiyuki Morioka, Hiroshi Tomizawa, Eiicho Miki, and Yuji Ohashi; *Dalton Trans.*, 2425-2431(2000).
  - 37) Asymmetric Induction in Cobaloxime Complex Crystals Due to Chiral Crystal Environment  
Tsuneo Koura and Yuji Ohashi; *Tetrahedron*, **56**, 6769-6779 (2000)
  - 38) *In situ* Observation of Molecular Swapping in a Crystal by X-ray Analysis  
Masaki Kawano, Tomokatsu Sano, Jiro Abe and Yuji Ohashi; *Chem. Lett.*, 1372-1373 (2000)
  - 39) (2-Carbamoyl)bis(dimethylglyoximate-N,N')[(R)-1-(1-naphthyl)ethylamine]cobalt(III) ethanol solvate and bis(dimethylglyoximate-N,N')[2-(N-methyl-carbamoyl)ethyl][methyl-(S)-phenylalaninate-N]-cobalt(III)  
Yoshiaki Ohgo, Yuji Ohashi, Meiko Hagiwara, Mitsuru Shida, Yoshifusa Arai, Seiji Takeuchi and Yoshiaki Ohgo; *Acta Cryst.*, **C56**, 1062-1064 (2000)
  - 40) Successive Crystalline-State Photoisomerization of the 4-Cyanobutyl Group in a Cobaloxime Complex  
Champika Vithana, Hidehiro Uekusa and Akiko Sekine; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 287-292 (2001)
  - 41) [2-(N,N-Dimethylcarbamoyl)ethyl]bis(dimethylglyoximate)[(R)-1-phenylethylamine]cobalt(III)  
Yoshiaki Ohgo, Yuji Ohashi, Mitsuru Shida, Meiko Hagiwara, Yoshifusa Arai, Seiji Takeuchi and Yoshiaki Ohgo; *Acta Cryst.* **E57**, m62 (2001)
  - 42) Direct Observation of Steric Hindrance in the Process of Photoisomerization of Cobaloxime Complexes  
Yuji Ohashi, Goichi Iketani and Hidehiro Uekusa; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 53-60 (2001).
  - 43) The Role of Hydrogen Bond and crystal Solvent in the Solid-state ( $\beta$ - $\alpha$ ) Photoisomerization of Novel 2-(N-Phenylcarbamoyl)ethyl Cobaloxime Complexes  
Yoshiaki Ohgo, Yuji Ohashi, Meiko Hagiwara Mitsuru Shida, Yoshifusa Arai, Seiji Takeuchi and Yoshiaki Ohgo; *Supramol. Chem.* **13**, 25-34 (2001)
  - 44) Single Crystal Neutron Diffraction Study of the 3-2-1 Two-Step Photoisomerization of 3-Cyanopropyl

Cobaloxime Complex

- Takashi Ohhara, Hidehiro Uekusa, Tomoji Ozeki, Yuji Ohashi, Ichiro Tanaka and Nobuo Niimura  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, Suppl. A, 377-379 (2001)
- 45) Analysis of Crystalline-State Photo-Racemization of a Cobaloxime Complex Containing Bulky Substituents  
Hiroyuki Imura, Takashi Ohhara, Hidehiro Uekusa, Tomoji Ozeki, Yuji Ohashi, Ichiro Tanaka  
and Nobuo Niimura; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, Suppl. A, 380-382 (2001)
- 46) 結晶の分子の反応を見る 「固体分子も動き、化学反応を起こす」  
大橋裕二、第12回「大学と科学」公開シンポジウム組織委員会、24-36 (1998)
- 47) 結晶構造解析の進歩  
大橋裕二、理学電機ジャーナル、30巻、1-3 (1999)
- 48) The Progress of Crystal Structure Analysis, *The Rigaku Journal*, 17(1), 1-4 (2000).
- 49) 結晶構造解析の未来—時間分解構造解析によるその場観察—  
大橋裕二、日本結晶学会誌、**42**(3)、300-303 (2000)
- 50) X線迅速回折装置の開発  
大橋裕二、*Kuramae Journal*, 951、14-17 (2000)
- 51) 高性能結晶構造解析装置  
大橋裕二、東工大テクノロジー、3 (2000)

谷森グループ (国内3件、海外9件)

- 1) Development of Imaging MicroStrip Gas Chamber with 5 cm x 5 cm area based on Multi-Chip Module Technology  
T.Tanimori, A. Ochi, S. Minami and T. Nagae; *Nucl. Inst. & Met. Phys. Res.* **A381**, 280-288 (1996)
- 2) Development of imaging microstrip gas chambers and measurement of the polarization of X-rays  
A.Ochi, S. Aoki, Y.Nishi, T. Tanimori; *Nucl. Inst. & Met. Phys. Res.* **A392**, 124-126 (1997)
- 3) Development of MicroStrip Gas Chamber as a Time-Resolved Area Detector  
T.Tanimori, S. Aoki, Y. Nishi, A. Ochi; *J. Synchrot. Rad.*, **5** 256-262, (1998).
- 4) Development of ultra-fast data acquisition system for 2-dimensional microstrip gas chamber  
A.Ochi, T. Tanimori, S. Aoki, Y. Nishi; *J. Synchrot. Rad.*, **5** 1119-1122, (1998).
- 5) X-ray polarimetry with the MicroStrip Gas Chamber  
Y. Nishi S. Aoki, A. Ochi, T. Tanimori, T. Takahashi, Y. Ueda, K. Okada  
*J. Synchrot. Rad.*, **5**, 857-859, (1998).
- 6) Imaging Gaseous Detector based on Micro Processing Technology  
Toru Tanitnori, Yuji Nishi, Atsuhiko Ochi, Yasuro Nishi; *Nucl. Inst. & Met. Phys. Res.* **A436** 188-195 (1999)
- 7) Novel X-ray Analyzing Methods using a Micro Strip 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)
- 8) 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)
- 9) 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)
- 10) Micro Strip Gas Chamberが切り開く新たなX線画像解析法  
谷森達、西勇二、青木俊介、越智敦彦、西泰朗  
*日本放射光学学会誌* Vol.11, No.2, 137-145, March 1998
- 11) 微細加工技術を用いた放射線位置検出器の開発  
越智敦彦、谷森達、西勇二、青木俊介、西泰朗  
*放射線* Vol.25, 3-14(1999)
- 12) ワイヤレスガス検出器による時分割X線画像解析  
谷森達、越智敦彦、西勇二  
*日本物理学会誌* Vol.55, No.6, 420-426, (2000)

田中グループ (国内0件、海外4件)

- 1) Electron density analysis of heavy crystals",  
K. Tanaka,  
2000 Sino-Japan Seminar on Crystallography, pp.35-42 (2001).
- 2) Electron density study of KNiF<sub>3</sub> by the vacuum-camera-imaging plate method  
E. Zhurova, V. Zhurov & K. Tanaka  
*Acta Cryst.* **B55**, 917-922 (1999)
- 3) Electron density of KNiF<sub>3</sub> perovskite, multipole and orbital analysis of the vacuum-camera-imaging  
plate and four-circle  
Y. Ivanov, E. Zhurova, V. Zhurov, K. Tanaka & V. Tsirelson  
*Acta Cryst.* **B55**, 923-930 (1999)

- 4) Electron density of  $\text{KNiF}_3$  : Analysis of the atomic interaction  
V. Tsirelson, Y. Ivanov, E. Zhurova, V. Zhurov & K. Tanaka  
*Acta Cryst. B* **56**, 197-203 (2000).

海津グループ (国内0件、海外2件)

- 1) Distortion of the Unit Cell of Platinum(II) Complexes under Light Irradiation  
T.Ikagawa, T. Okumura, T. Otsuka, and Y.Kaizu,  
*Chem. Lett.*, 1997,829
- 2) Cell-expansion of Tris(2,4-pentanedionato)chromium and 3-aluminum under Light Irradiation  
T.Okumura, T.Ikagawa, T.Otsuka, and Y.Kaizu,  
*Chem.Lett.*, 1998, 231.

鳥海グループ (国内0件、海外4件)

- 1) Synthesis and Synchrotron Radiation Structure Analysis of Tetra-Dithio-propanato-Diplatinum(II) with Infinite Linear Chain Structure  
M. Mitsumi, T. Yoshinari, Y. Ozawa, and K. Toriumi,  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 342 (2000) 127-132.
- 2) A Set-Up and a Performance Test of the Vacuum Type Low-Background X-ray Camera,  
K. Toriumi, et al.,  
SPring-8 User Experiment Report No.5, 60 (2000).
- 3) Improvement and Advancement of the Vacuum Type Low-Temperature IP Camera (2)  
K. Toriumi, et al.,  
SPring-8 User Experiment Report No.6, 21(2001).
- 4) Microcrystal Structure Analyses of Partially Oxidized One-Dimensional Dinuclear Metal Complexes,  
M. Mitsumi, et al.,  
SPring-8 User Experiment Report No.6, 22 (2001).

(2) 口頭発表 (国際会議招待講演のみ)

大橋グループ (16件)

- 講演者 Yuji Ohashi  
タイトル Time-resolved structure analysis of crystalline-state reaction by a new diffractometer designed for rapid data collection  
会議名 XVII Congress and General Assenbly, International Union of Crystallography  
場所 Seattle, Washington, USA  
日時 August 8-17, 1996
- 講演者 Yuji Ohashi  
タイトル Complex Crystals Formed by Mixing the Component Organic Molecules in a Motor  
会議名 The Fourth R.O.C.-Japan Joint Seminar on "Crystallography"  
場所 Hsinchu, Taiwan  
日時 November 11-12, 1996
- 講演者 Yuji Ohashi and Daisuke Hashizume  
タイトル Photoisomerization of Cobaloxime Complexes in Isostructural Host-Guest Complexes  
会議名 13th International Conference of the Chemistry of the Organic Solid State  
場所 Stony Brrok, NewYork, USA  
日時 July 13-18, 1997
- 講演者 Yuji Ohashi  
タイトル Photoisomerization of Cobaloxime Complexes in Isostructural Host-Guest Complexes  
会議名 1997 ACA Annual Meeting  
場所 St Louis, Missouri, USA  
日時 July 19-25, 1997
- 講演者 Yuji Ohashi  
タイトル Photoisomerization of Cobaloxime Complexes in Isostructural Host-Guest Complexes  
会議名 1997 ACA Annual Meeting  
場所 St Louis, Missouri, USA  
日時 July 19-25, 1997
- 講演者 Yuji Ohashi  
タイトル Recent Development of X-Ray Diffractometer for Rapid Data Collection  
会議名 Gordon Research Conference  
場所 Fukuoka, Japan  
日時 September19-25, 1997

講演者 Yuji Ohashi  
 タイトル Mechanism of Asymmetric Induction in Chiral Crystal Environment by X-ray Analysis  
 会議名 9th International Symposium on Chiral Discrimination  
 場所 Nagoya, Japan  
 日時 October 27-30, 1997  
 講演者 Yuji Ohashi  
 タイトル Complex Crystals Formed by Mixing Surfactants and Aromatic Compounds in a Mortar  
 会議名 The sixteenth International Conference on Catalysis The Taniguchi Foundation  
 場所 Sanda, Hyogo, Japan  
 日時 November 4-7, 1997  
 講演者 Yuji Ohashi  
 タイトル Real Time in situ Observation of Chemical Reactions  
 会議名 3rd Conference of the Asian Crystallographic Association  
 場所 Bangi, Malaysia  
 日時 October 13-15, 1998  
 講演者 Yuji Ohashi  
 タイトル Time-resolved Measurement of Crystalline-state Reactions  
 会議名 The Fourth R.O.C.-Japan Joint Seminar on "Crystallography"  
 場所 Osaka, Japan  
 日時 November 4-5, 1998  
 講演者 Yuji Ohashi  
 タイトル Real-Time in Situ Observation of Chemical Reactions  
 会議名 Workshop on Solid State Organic Chemistry  
 場所 lake Arrowhead, California, Japan  
 日時 December 6-10, 1998  
 講演者 Yuji Ohashi  
 タイトル Direct Observation of Steric Hindrance in the process of Photoisomerization of Cobaloxime  
 Complexes  
 会議名 14th International Conference on the Chemistry of the Organic Solid state  
 場所 Cambridge, UK  
 日時 July 25-30, 1999  
 講演者 Yuji Ohashi  
 タイトル Photoinduced Metastable Structures in Several Organic Crystals  
 会議名 XVIIIth IUCr Congress and Assembly  
 場所 Glasgow, UK  
 日時 August 4-13, 1999  
 講演者 J. Harada and Y. Ohashi  
 タイトル X-Ray Diffraction Analysis of Structural Changes in the Photochromism of  
 Salicylideneaniline Crystals, Solid-state reaction Induced by Two-Photon Excitation  
 会議名 The 3rd International Symposium on Organic Photochromism  
 場所 Fukuoka, Japan  
 日時 November 14-18, 1999  
 講演者 Yuji Ohashi  
 タイトル Time-resolved Studies in Crystals  
 会議名 XVIII IUPAC Symposium on Photochemistry  
 場所 Dresden, Germany  
 日時 July 22-27, 2000  
 講演者 Yuji Ohashi  
 タイトル Real-time in situ observation of chemical reactions  
 会議名 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies  
 場所 Honolulu, Hawaii, USA  
 日時 December 14-19, 2000

谷森グループ (8件)

講演者 Toru Tanimori  
 タイトル Development of Microstrip Gas Chamber as a Time-resolved Area Detector  
 会議名 The 6th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation,  
 場所 Himeji, JAPAN,  
 日時 August 4-8, 1997  
 講演者 Toru TANIMORI  
 タイトル Imaging Gaseous Detector based on Micro Processing Technology  
 会議名 International Symposium on Solid State Detectors for the 21st Century  
 場所 Nara, JAPAN,  
 日時 December, 1998

講演者 Atsuhiko Ochi  
 タイトル Development of MicroStrip Gas Chamber for novel X-ray imaging research  
 会議名 International Workshop on High Flux X-ray Detectors  
 場所 SPring-8, JAPAN,  
 日時 October, 1998.  
 講演者 Atsuhiko Ochi  
 タイトル A rapid way of the X-ray detection for structure analysis :in 2 second.  
 会議名 International Workshop on High-precision, High-resolution Analysis Methods of Electrons States of Solid  
 場所 Tsukuba, JAPAN  
 日時 March 22 - 25, 2000.  
 講演者 Atsuhiko Ochi  
 タイトル Novel X-ray Analyzing Methods using a MicroStrip Gas Chamber  
 会議名 SPIE Conference on Detectors for Crystallography and Diffraction Studies at Synchrotron Sources  
 場所 Denver, Colorado  
 日時 July, 1999.  
 講演者 Yuji Nishi  
 タイトル Development of hybrid MSGC with a conductive capillary plate  
 会議名 SPIE Conference on Detectors for Crystallography and Diffraction Studies at Synchrotron Sources  
 場所 Denver, Colorado  
 日時 July, 1999.  
 講演者 Atsuhiko Ochi  
 タイトル A rapid way of the X-ray detection for structure analysis :in 2 second.  
 会議名 International Workshop on High-precision, High-resolution Analysis Methods of Electrons States of Solid  
 場所 Tsukuba, JAPAN  
 日時 March, 200.  
 講演者 Toru TANIMORI  
 タイトル Imaging Application of Gaseous Detector based on Micro-Processing Technology  
 会議名 4th International Symposium on Development and Application of Semiconductor Tracking Detectors  
 場所 Hiroshima, JAPAN  
 日時 March 22 - 25, 2000.

田中グループ ( 7 件 )

講演者 K. Tanaka  
 タイトル Electron density analysis of heavy crystals  
 会議名 中日結晶学研究会  
 場所 台北、中華民国  
 日時 2000 年 12 月 8 日-9 日  
 講演者 K. Tanaka, T. Shindou, S. Takagi & V. Zhurov,  
 タイトル Electron Density Studies by VCIP method at laboratory and Spring-8",  
 会議名 International workshop on high precision, high resolution analysis methods of electron states of solids, NIRIM,  
 場所 Tsukuba,  
 日時 2000 年 4 月  
 講演者 K. Tanaka, E. Zhurov & V. Zhurov  
 タイトル Development of Vacuum Camera Imaging Plate Method and its Application to the Electron Density Study of KNiF<sub>3</sub> Crystal",  
 会議名 SRRC fourth Users' Meeting & Workshop on X-ray and Neutron Scattering,  
 場所 Hsinchu, Taiwan,  
 日時 1998 年 11 月 ( 招待講演 )  
 講演者 K. Tanaka  
 タイトル Electron density in rare-earth complex  
 会議名 日中科学技術交流セミナー「結晶学」、  
 場所 大阪、  
 日時 1998 年 11 月 ( 招待講演 )  
 講演者 K. Tanaka  
 タイトル 4f-electron density analysis in rare-earth crystals taking into account spin-orbit interaction  
 会議名 3<sup>rd</sup> Conference of Asian Crystallographic Association,  
 場所 Bangi, Malaysia,  
 日時 1998 年 10 月 ( 招待講演 )  
 講演者 V. Zhurov, E. Zhurova & K. Tanaka  
 タイトル Development of vacuum camera Image plate method. Example:electron density investigation of

会議名	KNiF <sub>3</sub> crystal”,
場所	3 <sup>rd</sup> Conference of Asian Crystallographic Association,
日時	Bangi, Malaysia,
講演者	1998年10月
タイトル	K.Tanaka
会議名	4f-electron density analysis with a spin-orbit interaction model
場所	National Conference on Crystal Chemistry,
日時	Chernogorovka, Russia,
	1998年5月

(3) 特許出願 (国内10件、海外4件)

- 1) イメージングマイクロストリップガスチェンバー  
発明者 谷森 達、越智敦彦
- 2) マイクロストリップガスチェンバー高速データ収集システム  
発明者 谷森 達、越智敦彦
- 3) 導電型キャピラリプレートによるガス放射線検出器  
発明者 谷森 達、越智敦彦、西 勇二
- 4) 補助アノード配線を用いた耐放電破壊型マイクロストリップガスチェンバー  
発明者 谷森 達、越智敦彦、西 勇二
- 5) イメージングプレートX線回折装置  
発明者 大橋裕二、佐々木勝成、横沢裕
- 6) X線回折装置  
発明者 大橋裕二、片山忠二、桶谷三雄
- 7) MSGC による反跳電子の軌跡映像からのg線入射方向決定方法及びその装置  
発明者 谷森 達、越智敦彦、西 勇二
- 8) ピクセル型電極によるガス増幅を用いた粒子線画像検出器  
発明者 谷森 達、越智敦彦
- 9) 真空カメラ  
発明者 田中清明、吉村和高、稲荷裕
- 10) X線回折装置  
発明者 大橋裕二、片山忠二

受賞等

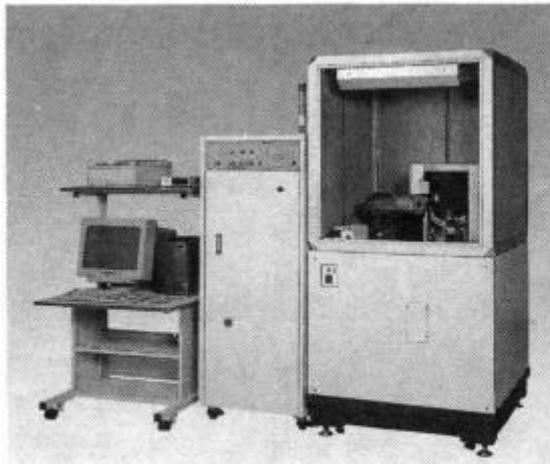
(4-1) 受賞

- 1) 平成10年度手島記念博士論文賞  
越智敦彦
- 2) 平成11年度手嶋記念研究賞(発明賞)  
「マイクロストリップガスチェンバーの開発」  
谷森 達、越智敦彦
- 3) 平成12年度手嶋記念研究賞(発明賞)  
「イメージングプレートX線解析装置の開発」  
大橋裕二、佐々木勝成、横沢裕
- 4) モレキュラーキラリティー賞  
「結晶の不斉の研究」  
大橋裕二

# 結晶学の知識なくとも

## 低分子の構造解析

リガク、東工大が  
装置を開発



リガク（電話〇四二一五四五―八二一）は東京工業大学理学部化学科の大橋裕二・教授（日本結晶学会会長）と共同で、医薬品などの低分子単結晶のX線回折データ収集／解析が高速、高分解能で行えるイメージングプレートX線構造解析装置「写真」を開発した。これは、大橋教授が

代表者となっている科学技術振興事業団の平成九年度戦略基礎研究の一環として開発されたもの。一般的に有機物や無機物の結晶構造の解析には、単結晶を作成し、X線回折測定を行う方法がとられている。しかし今後の研究には、これまで

データ測定を行える装置開発が必要だった。同装置は、高速、高分解能でX線回折データ収集／解析が行え、これまでデータ収集に三―四日要していたものが、三―四時間で行うことができる。さらに自動測定ソフトウェア、特に結晶学の知識がなくても操作が行える等、有機・無機化学の研究に新たな世界が開かれるものとみられている。

同装置は、X線検出部にイメージングプレート（IP）と呼ばれる板状のフィルムを試料の周囲に円筒状に設置することで、多量のX線回折データを一度に収集し、高速化を図るとともに高分解能化を実現したもの。IPは二次検出器として、高感度でかつ広いダイナミックレンジと大きな検出面積を有し、さらに半永久的に繰り返し使用ができるという利点がある。

これまでも同社は同様のI

Pシステムを製品化してきたが、大きく異なる点は、①一枚の大型IPを円筒状に歪曲させ、縦型に搭載することに より省スペースで多量のX線回折データが一度に測定可能。②新開発ソフトウェアによるデータ測定の自動化。③従来品に比べX線源―試料間の距離を約四〇％短縮することでX線強度を向上させ、高精度測定が可能。④三百六十度回転可能な新開発のゴニオ

メータによる広い測角範囲（マイナス六十度―プラス百四十度）を実現。⑤特許出願中のデータ読み取り光学系および半導体レーザにより、同社比約一・五倍の高速データ読み取りを実現。⑥二フォトン／ピクセル以下の低ノイズ化を実現。など。

価格は、三〇ワタイプが二千万円、十八ワタイプが三千万円。





1998年(平成10年)6月11日 木曜日

# 低分子単結晶を解析

## X線装置 東工大と共同開発

理学電機

理学電機(東京都昭島市松原町3の9の12、志村晶社長、042・545・8111)は、東京工業大学の大橋裕二教授と医薬品などの低分子単結晶のX線回折データ収集、解析を高速、

高分解能で行う「イメージングプレート低分子単結晶X線構造解析装置」を共同開発した。

これは科学技術庁と科学技術振興事業団が九七年度から進めている戦略的基礎

研究の一環として開発した  
もの。

価格は三キロタイプが二千万円、十八キロタイプが三千万円。医薬品業界や大学の研究施設向けに、初年度併せて三十台の販売を目指す。

その他の特記事項

( 1 ) 委託事業の展開

平成 1 2 年度

「マイクロストリップガスチャンバーを用いた X 線解析装置」に関する新技術開発受託研究

科学技術振興事業団  
理学電機株式会社