 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2013PX0004 実験課題名 Title of experiment 単結晶中性子回折による [NiFe]ヒドロゲナーゼモデル錯体の構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 小江誠司 所属 Affiliation 九州大学 工学部 応用化学部門	装置責任者 Name of responsible person 日下 勝弘 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iBIX 実施日 Date of Experiment 平成 25 年 5 月 11 日 13 時 ~ 平成 25 年 5 月 16 日 13 時

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.

Sample; [NiFe]ヒドリド錯体 (右図参照) .

Formula;  $C_{53}H_{90}BFeN_2O_9NiP_3S_2$ .

Lattice parameters;

$a = 19.314(4) \text{ \AA}$

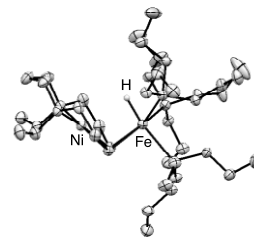
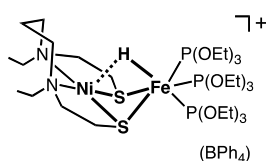
$b = 14.483(3) \text{ \AA}$

$c = 21.771(5) \text{ \AA}$

$\beta = 103.400(3)^\circ$

$V = 5923(2) \text{ \AA}^3$

Space group;  $P2_1/n$



[NiFe]ヒドリド錯体の分子構造とX線構造解析より得られた ORTEP 図

\* Fe に配位した水素のみを重水素に置換したものを中性子回折用のサンプルとした

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.

調製後にドライアイス中で保管、運搬した[NiFe]ヒドリド錯体の単結晶を、iBIX にマウントした。試料は iBIX 本体のすぐ脇で保管容器から出し、アピエゾングリスでアルミニウムピンの先端に固定してから素早く 100K の窒素ガスが流れる iBIX 試料位置にセットすることで、試料結晶の劣化を防いだ。測定は窒素ガス吹付型低温装置を用いて 100K で行った。測定に用いた単結晶試料の大きさは  $1.2 \times 1.0 \times 0.8 \text{ mm}$  であった。測定時の加速器の出力は約 300KW であった。測定時の入射中性子の波長領域としてはファーストフレームである  $0.5 \sim 4.0 \text{ \AA}$  を選択した。1セット当たりの測定時間は約 6 時間とし、ゴニオメータの角度値を変えながら 16セットの測定を行った。観測されたブラッグ反射は一般的な有機結晶から得られるものに比べて非常にブロードなものであったが、d-space で  $0.9 \text{ \AA}$  付近までブラッグ反射を確認することが出来た。測定された回折データについては、iBIX 用データ処理ソフト STARGazer の最新安定板(ver. 1.0.0-rc3)を用いて UB 行列の決定およびブラッグピークの積分処理を行った。ブラッグピークがブロードだったため、UB 行列の決定に際しては X 線で得られていた格子定数を元に結晶の方位を求め、全てのデータセットについて妥当な UB 行列を見出すと共にブラッグピークの積分処理を行うことが出来た。  $F > 4\sigma(F)$  の独立反射数は 983 個であった。

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

本実験で得られた回折データを用い、鉄原子に配位していると予想される重水素原子を除いた構造モデルで差フーリエ合成を行った結果を図 1 に示す。この図の通り、鉄原子とニッケル原子の間に重水素原子由来と考えられる正の原子散乱長密度を明確に観測することができた。この正の密度の位置に重水素原子をアサインし、他の原子については X 線構造解析の結果を元にした rigid body モデルを用いて構造精密化を進めており、現在までに  $R=0.24$  ( $F > 4\sigma(F)$ ) という値が得られている。また、現在構造解析の途中段階ながら、Fe-D 間の距離が  $1.6 \text{ \AA}$  なのに対して Ni-D 間は  $2.0 \text{ \AA}$  と大きく異なることから、この重水素原子は鉄原子と結合を形成していると考えられる。

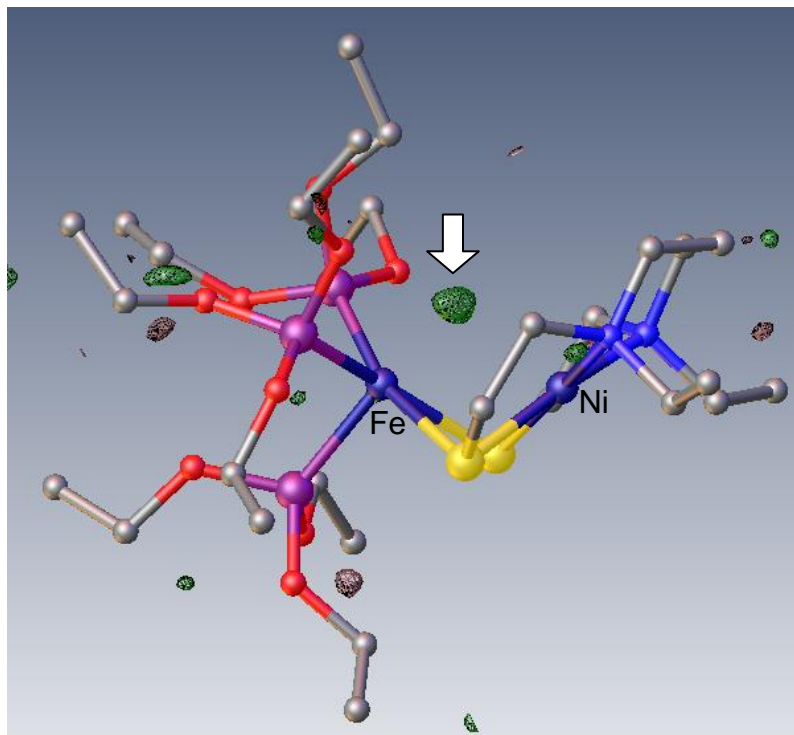


図 1 iBIX での回折データを用いて行った差フーリエ合成によって観察された重水素原子由来の原子散乱長密度(矢印)