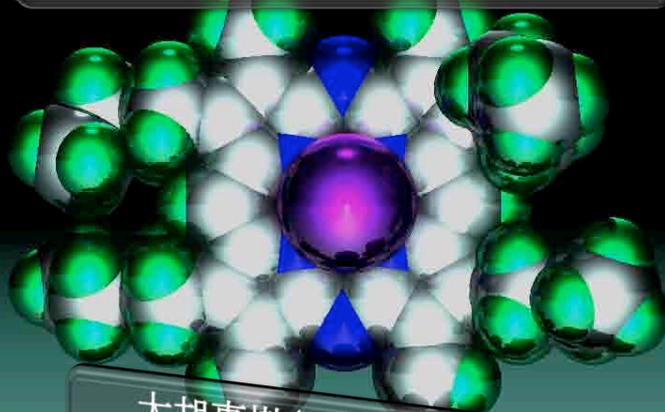


第6回有機・粉末結晶構造解析研究会 プログラム

- 13:00- 開会の挨拶 大橋 裕二 (同研究会代表、東京工業大学名誉教授)
<座長: 原田 潤 (東京大学)> 13:10-13:30 磁性評価における放射光粉末構造解析の必要性
大胡 惠樹 (東邦大学)
- 13:30-13:50 SPring-8産業利用ビームラインなどの粉末構造解析
および利用手続き等説明 三浦 圭子 (JASRI)
- 13:50-14:30 実験室系粉末X線回折装置を用いた構造解析
紺谷 貴之 (株式会社リガク)
<座長: 植草 秀裕 (東京工業大学)> 14:30-15:10 製薬用X線
回折装置の紹介 山路 功 (スペ
クトリス株式会社)
- 15:10-15:30 休憩
- 15:30-16:30 粉末結晶解析の製剤開発への応用
寺田 勝英 (東邦大学)
<座長: 河野 正規 (東京大学)> 16:30-17:30 J-PARCに建設さ
れた高強度型汎用中性子回折装置
(茨城県材料構造解析装置
, iMATERIA) について
石垣 徹 (茨城大学)
- 17:30- 閉会の挨拶
永田正之 (JASRI)
- 17:40-19:00 技術交流会 (東邦大学医療センター大森病院 5号館
1階 レストラン ボーノ)

第6回有機・粉末結晶構造解析研究会 2009.1.30

磁性評価における放射光
粉末構造解析の必要性



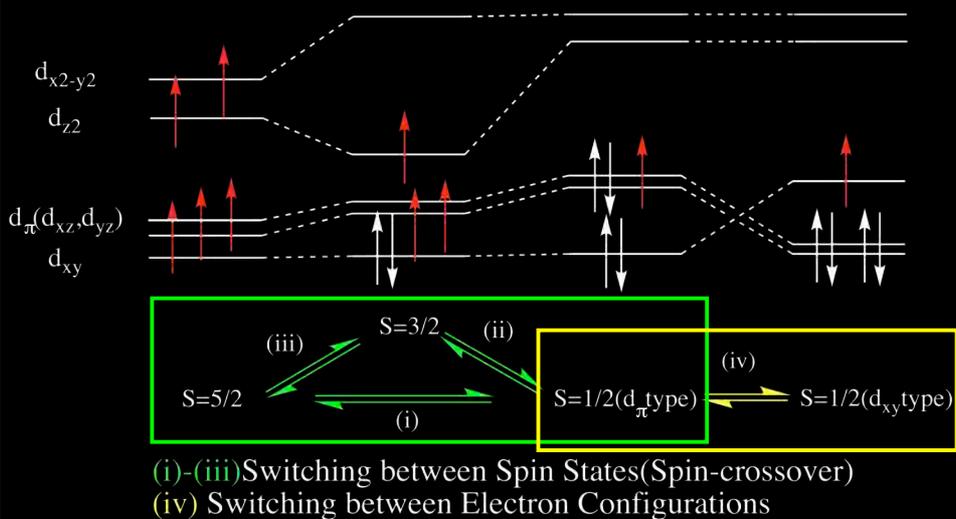
大胡惠樹 (Yoshiki OHGO)
東邦大学医学部化学研究室

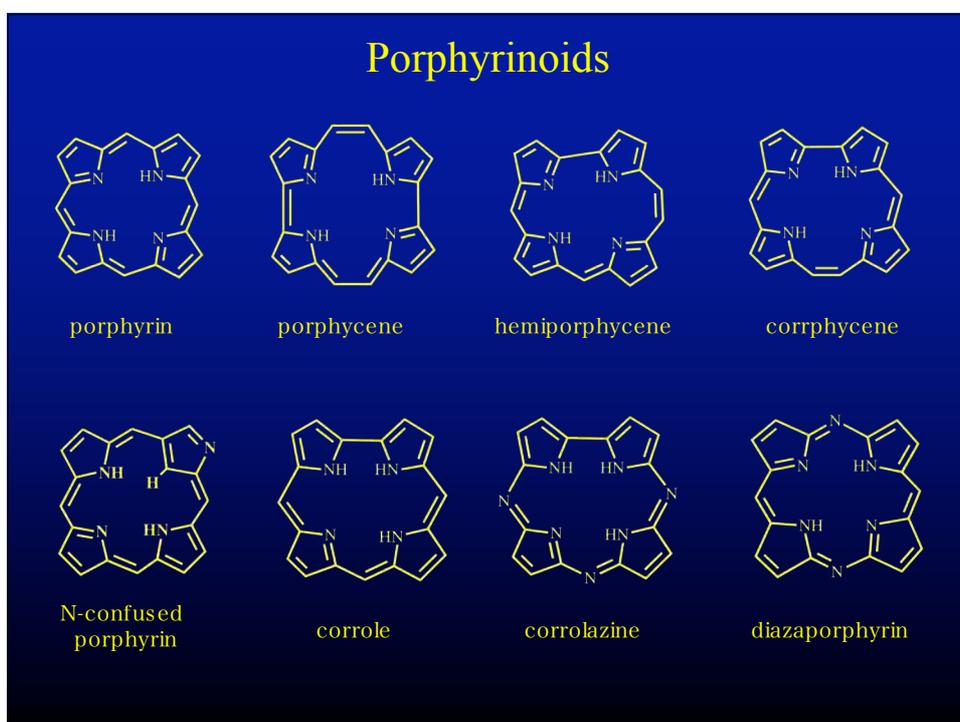
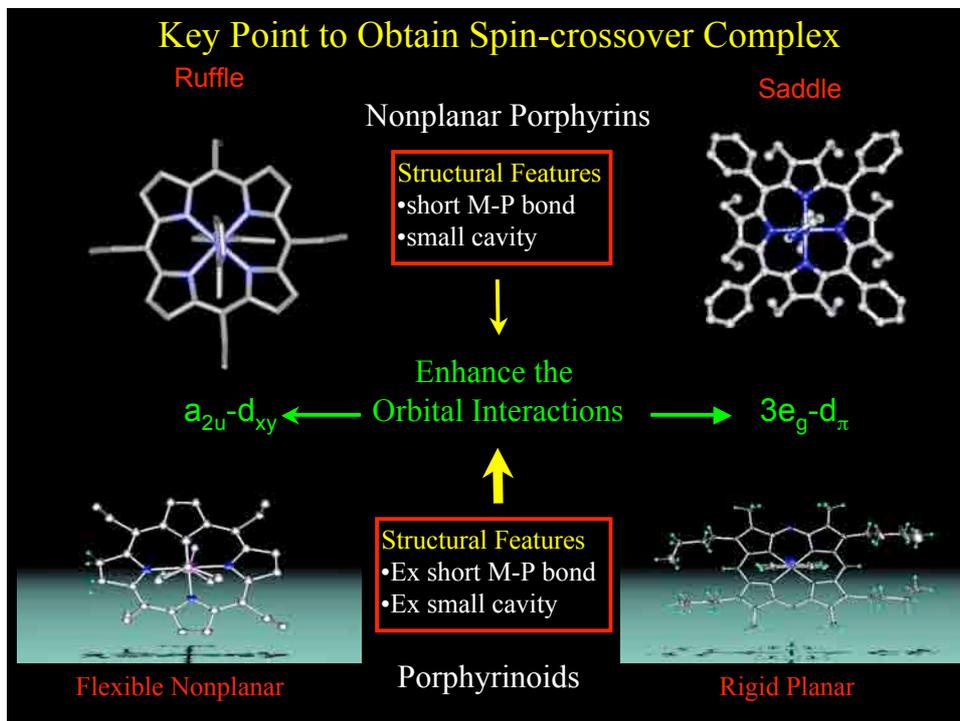
ヘムタンパク質の多彩な機能

Protein	Molecular mass (kDa)	Ratio of total body iron(%)	Function
Hemoglobin	64.5	65	O ₂ transport in blood
Myoglobin	17.8	6	O ₂ storage in muscle
Catalase	260	0.1	metabolism of H ₂ O ₂
Peroxidase	variable	small	metabolism of H ₂ O ₂
Cytochrome c	12.5	0.1	electron transfer
Cytochrome c oxidase	> 100	< 0.5	terminal oxidation
Cytochrome P450	ca. 50	small	oxidation

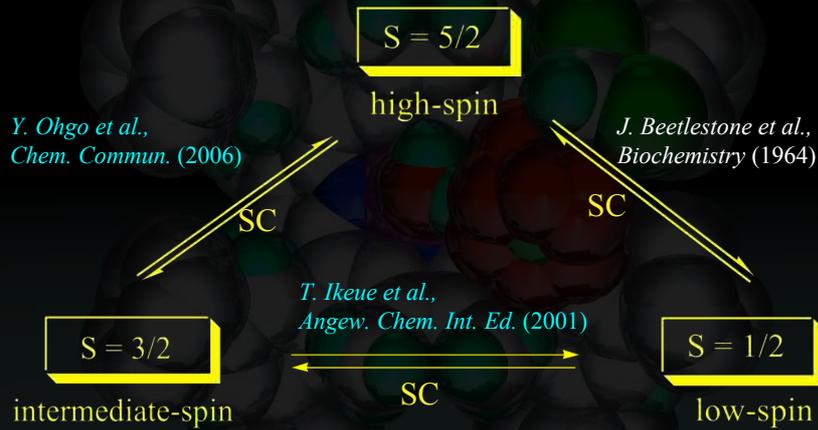
W. Kaim and B. Schwederski, Bioinorganic Chemistry, Wiley (1994).

Regulation of the Ground State of Iron(III) Heme





Spin-crossover Triangle In Iron(III) Heme

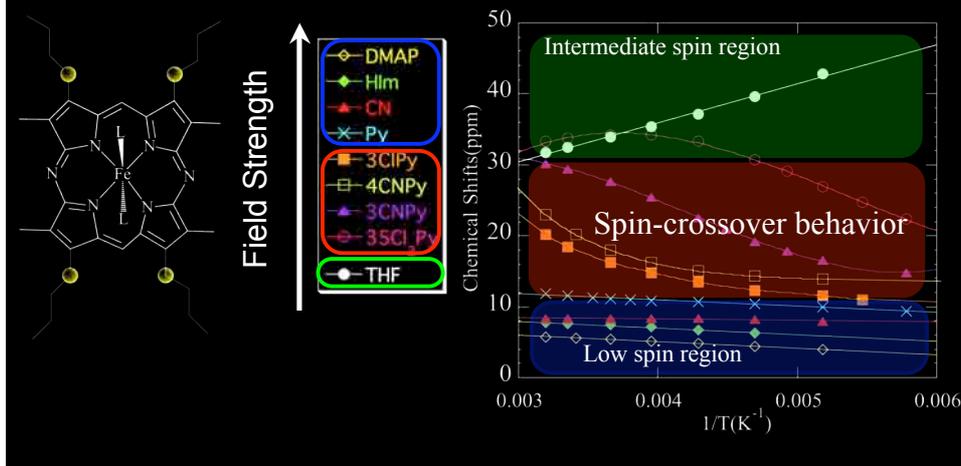


J. Beettlestone and P. George, *Biochemistry* (1964), **3**, 707
 T. Ikeue, Y. Ohgo, T. Yamaguchi, M. Takahashi, M. Takeda and M. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2617.
 Y. Ohgo, Y. Chiba, D. Hashizume, H. Uekusa, T. Ozeki, and M. Nakamura, *Chem. Commun.*, 2006, 1935.

スピנקロスオーバー錯体が持つ分子スイッチ機能

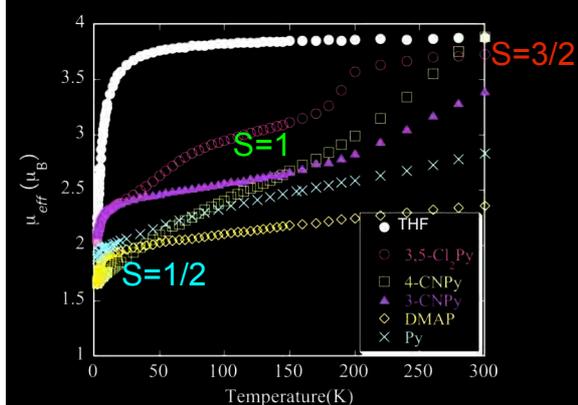


¹H NMR Curie Plots of α-CH₂ signals



Axial Ligand Field and Spin State

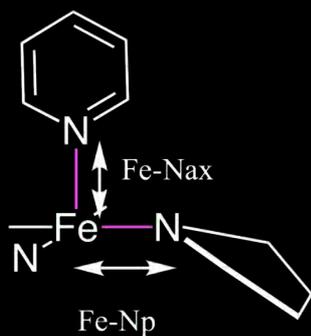
SQUID Magnetometry



Ligand	Spin State
DMAP	$S=1/2$
HIm	$S=1/2$
CN	$S=1/2$
Py	$S=1/2$
3-CIPy	$S=3/2$ $S=1/2$
4-CNPY	$S=3/2$ $S=1/2$
3-CNPY	$S=3/2$ $S=1/2$
3,5-Cl ₂ Py	$S=3/2$ $S=1/2$
THF	$S=3/2$

結晶学パラメータと金属-配位子間の結合長

スピントロニック
に伴う結合の変化

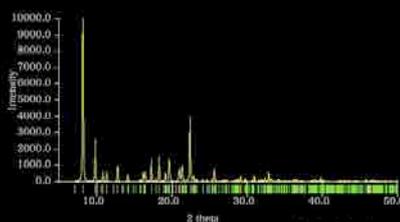
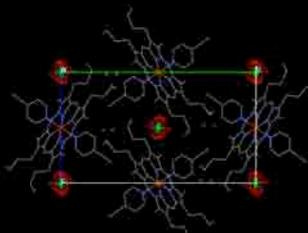


Complexes	[Fe(OETPP)(Py) ₂] ⁺		[Fe(DAzP)(4-CNPy) ₂] ⁺		
	Single crystal		Single crystal		Single crystal
Diffraction Method	Single crystal		Single crystal		Single crystal
Temperature	298 K	80 K	298 K	80 K	298 K
a /Å	13.972(1)	13.857(1)	12.973(5)	12.935(4)	9.281(3)
b /Å	19.481(1)	17.764(1)	14.446(6)	14.355(6)	21.594(6)
c /Å	26.750(3)	26.184(2)	16.447(6)	15.946(6)	12.780(4)
α /°			94.74(1)	94.668(8)	
β /°	101.493(3)	101.411(1)	109.81(1)	109.913(9)	104.550(3)
γ /°			109.91(1)	109.878(9)	
V /Å ³	6969(1)	6318(1)	2657(2)	2552(2)	2479.0(1)
Crystal system	Monoclinic		Triclinic		Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n		P-1		P2 ₁ /c
Fe-N _p ¹⁾	1.985(3)	1.957(3)	1.948(3)	1.948(3)	1.943(3)
Fe-N _a ²⁾	2.201(3)	1.993(3)	2.066(3)	2.032(4)	2.204(4)

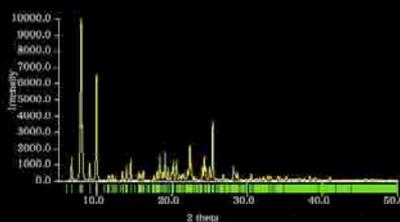
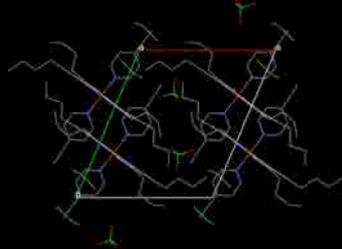
1) Average bond length of the equatorial bonds.
2) Average bond length of the axial bonds.

Polymorph and Magnetic Property

Monoclinic Form (S=3/2 ⇌ S=1/2)



Triclinic Form (S=1/2)



Powder Diffraction Study at SPring-8 BL19B2

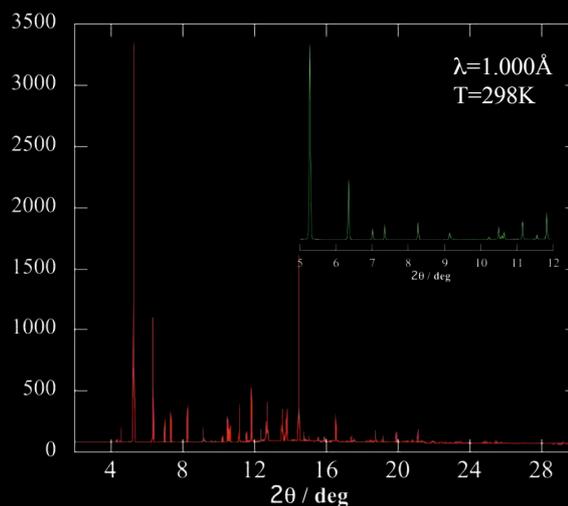
SPring-8, Hyogo, Japan



Debye Sherrer Camera



High Resolution Powder Diffraction Pattern



ab initio Powder Structure Determination

反射の指数付け (DICVOL)

格子定数の精密化, 強度抽出,
空間群決定(Pawley法)

初期構造の決定
(実空間法: Simulated Annealing法)

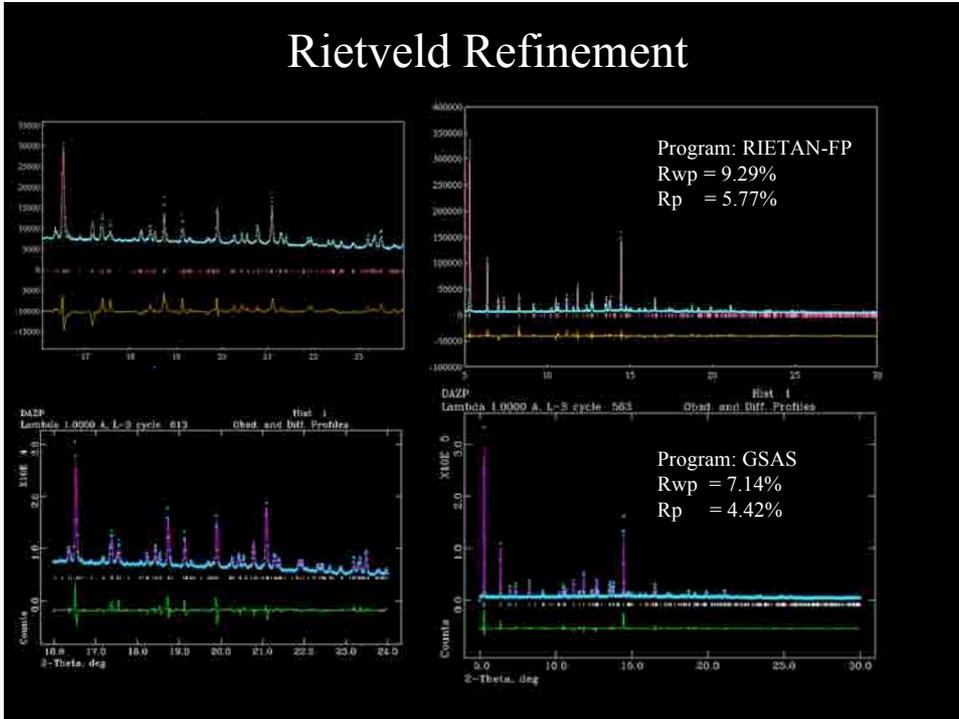
DASH 3.1
(Program Package)

Lattice Parameters

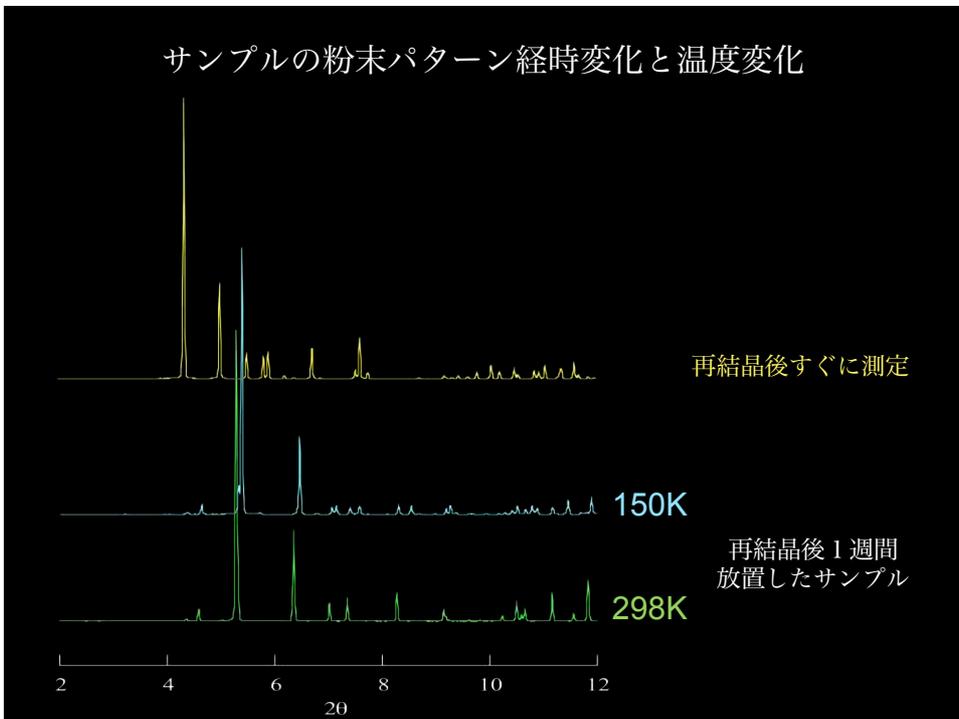
	Single Crystal	Powder
a / Å	9.281(3)	12.815
b / Å	21.594(6)	21.657
c / Å	12.780(4)	9.301
β / °	104.550(3)	104.533
V / Å ³	2479.0(1)	2498.7
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /a



Rietveld Refinement



サンプルの粉末パターン経時変化と温度変化



まとめ

6配位型ジアザポルフィリンは固体中、溶液中においてあまり一般的ではない $S=3/2$ と $S=1/2$ の間のスピントロニクスオーバーを示した。

同じ分子であっても結晶多形によってはスピントロニクスオーバーを起こす系と起こさない系があることが明らかになった。

4シアノピリジン錯体の粉末結晶は粉末パターンの経時変化と温度変化を示した。

ab initio粉末構造解析は多形問題や相転移を含む磁性錯体の物性を評価する上で強力なツールであった。バルクの磁化率を測定する上で粉末パターンをチェックすることは非常に重要である。

謝辞

共同研究者

中村幹夫 教授 (東邦大学)
根矢三郎 教授 (千葉大学)
橋爪大輔 博士 (理化学研究所)

技術サポート

植草秀裕 准教授 (東京工業大学)
藤井孝太郎 博士 (東京工業大学)
尾関智二 准教授 (東京工業大学)
足立伸一 博士 (KEK, PF-AR)
藤原基靖 技官 (IMS)

研究施設

岡崎国立研究機構 分子科学研究所(IMS)
高輝度光科学研究センター(JASRI, SPring-8)
高エネルギー加速器研究機構(KEK, PF-AR)

研究費

文部科学省科学研究費
萌芽研究(no. 18655025)
基盤研究C (no. 20550068)
ハイテクリサーチセンター補助金 (東邦大学複合物性研究センター)
戦略的研究基盤形成支援事業補助金
(東邦大学医学部感染症・免疫難病の先進医療技術開発センター)

