

# X線結晶構造解析：実践編①結晶作成

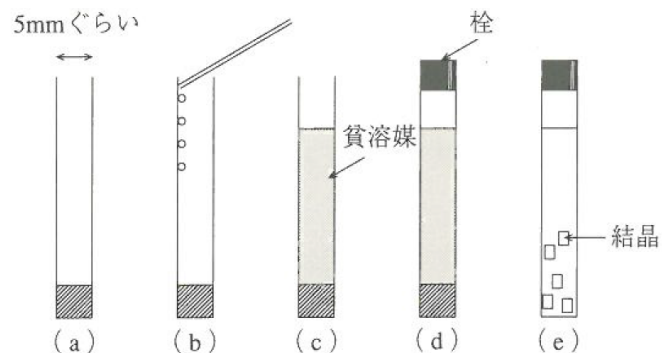
有機分析化学特論＋有機化学4  
第14回(2015/07/11)

## 再結晶法

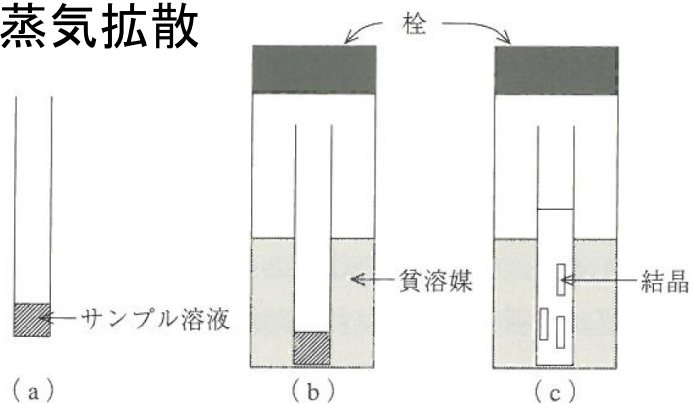
蒸発：

冷却：

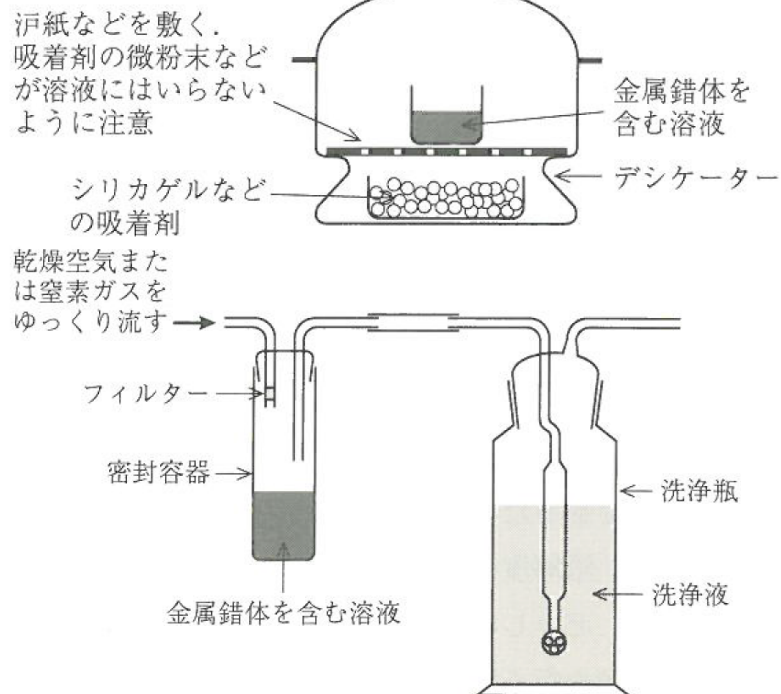
## 溶液拡散



## 蒸気拡散



## 密閉系での蒸発



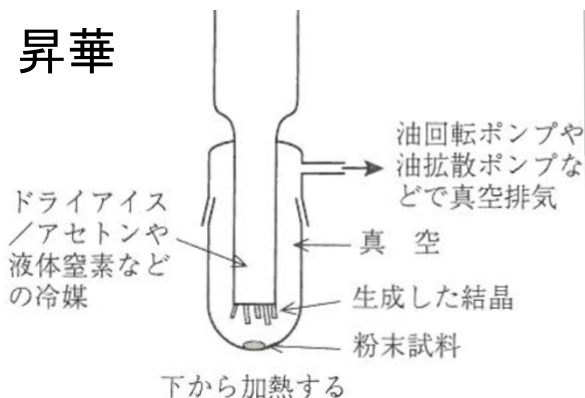
## 溶媒の選択

芳香族系：

ハロゲン系：

エーテル系：

## 昇華



## 参考図書

有機化合物結晶作製  
ハンドブック  
～原理とノウハウ  
平山令明 著 (丸善)  
ISBN: 9784621079911

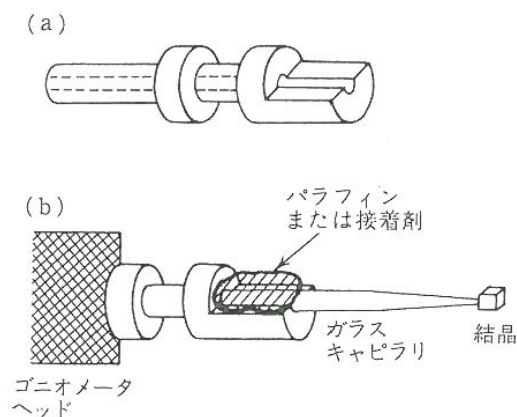


## 実践編②: 結晶のマウント

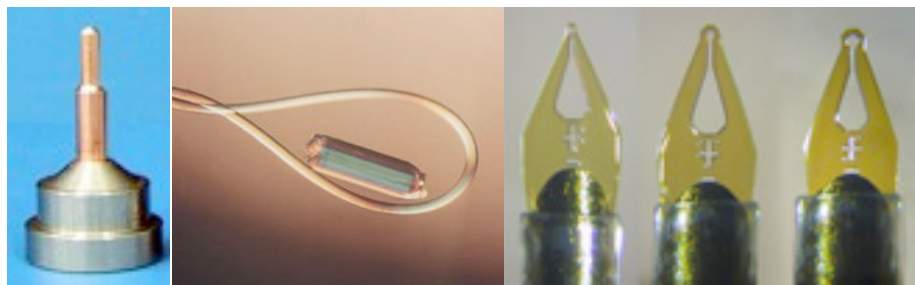
### マウント方法

ゴニオメーターの先端で  
全ての回転軸での回転に対応できるように  
結晶を固定しておく必要がある

#### (a) ガラスピンを使う方法



#### (b) サンプルループやmicromountを使う



MiTeGen社: <http://www.mitegen.com/>

Hampton Research社: <http://hamptonresearch.com/default.aspx>

#### (c) キャピラリーを使う(溶媒が抜ける結晶)

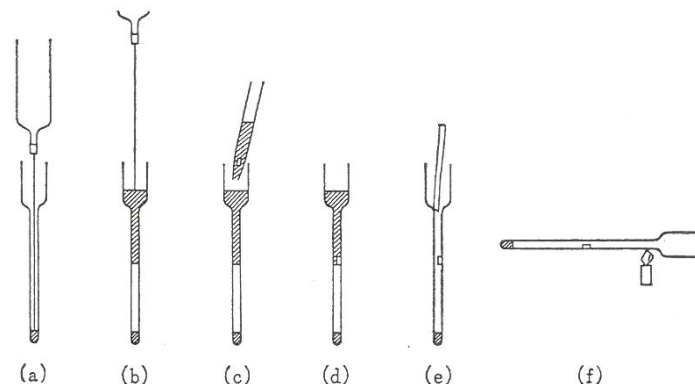


図 2.9 ガラスキャピラリーへの結晶の封入法 (桜井, 1983)

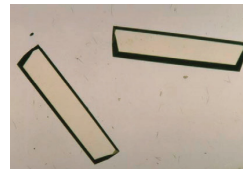
(a) 結晶化に用いた母液 (飽和溶液) を注射器で管の先端に入れる, (b) 管の上半分に母液を入れる, (c) ピペットで液ごと吸い上げた結晶を上部の液中に落とす, (d) 結晶が上部の液の底に沈むまで待つ, (e) 濾紙の細片かピペットで母液を吸い出す, (f) キャピラリーの根元を封じる。

### micromount使用時の媒質選択

- (a) ミネラルオイル
- (b) フッ素系オイル

- (c) Paratone-N
- (d) シリコングリース

### 双晶の見分け方



左図のような良い結晶の場合、  
顕微鏡についている偏光板を回した際に  
一様な色の変化を見せる  
＝部分ごとに異なる場合は双晶

## 実践編③: 測定条件設定

露光時間: 結晶にX線を当てる時間

長ければ長いほど観測される回折点は強くなる

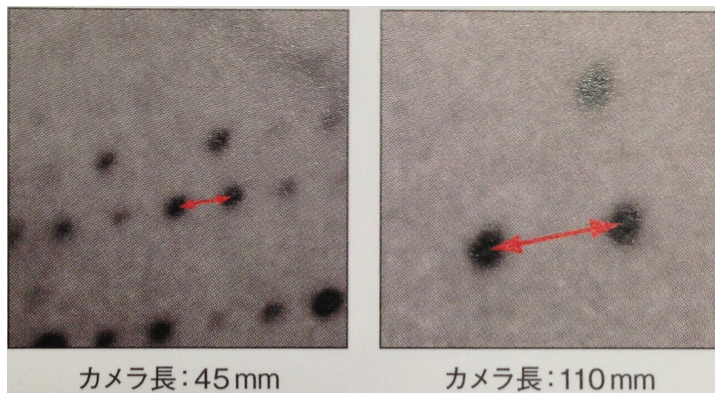
※CCD検出器の場合は回折強度が強すぎると  
検出上限に達してしまうことがある  
(画面上の反射に赤い点が表示される)  
その際は測定データを見ながら  
露光時間の調整を行う必要がある

### 格子定数と検出器距離

格子定数が大きな結晶の場合、  
反射の間隔が短くなる

→

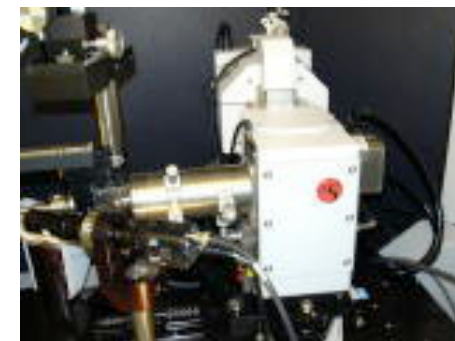
→



X線強度: 最近では実験室で高輝度のX線を使用できる

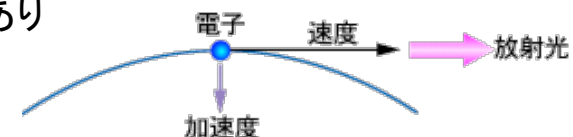


リガク社  
RA-Micro7HFM/VariMax



ブルカー社  
SMARTAPEX II Ultra

兵庫県の理研播磨にある  
Spring-8は大型の加速器であり  
強力な放射光を発生可能



<http://www.spring8.or.jp/ja/>

# 実践編④: 格子定数・消滅則と空間群

格子定数: 単位格子の辺の長さや角度

ほとんど全ての結晶においては  
物質固有の値をとる  
＝既に構造解析データがある結晶は  
格子定数を比較すれば  
同じ化合物かどうか分かる

## 消滅則と空間群

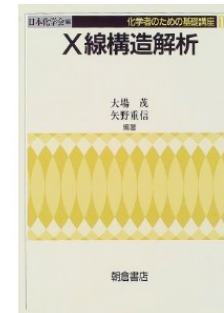
消滅則: 回折強度が規則的に0になること  
(0になるところは空間群に固有)

→

| 晶系<br>(ラウエ群)         | 出 現 条 件    |                |                         |                |              |              |                     | 点 群 と 空 間 群<br>[ ] 内 の 記 号 は 点 群 を 示 す          |                                              |                                | パターソン<br>関数の空間群                  |                                           |  |                                              |
|----------------------|------------|----------------|-------------------------|----------------|--------------|--------------|---------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------|--|----------------------------------------------|
|                      | <i>hkl</i> | <i>OkI</i>     | <i>hOl</i>              | <i>hk0</i>     | <i>h00</i>   | <i>Ok0</i>   | <i>00l</i>          |                                                 |                                              |                                |                                  |                                           |  |                                              |
| 三斜<br>( $\bar{1}$ )  |            |                |                         |                |              |              |                     | [ 1 ]                                           |                                              | [ $\bar{1}$ ]                  |                                  |                                           |  |                                              |
|                      |            |                |                         |                |              |              |                     | <i>P</i> 1 (1) ①                                |                                              | <i>P</i> $\bar{1}$ (2) ②       | <i>P</i> $\bar{1}$ (2)           |                                           |  |                                              |
| 単斜<br>( $2/m$ )      |            |                |                         |                |              |              |                     | [ <i>m</i> ]                                    | [ 2 ]                                        | [ $2/m$ ]                      |                                  |                                           |  |                                              |
|                      |            |                |                         |                |              |              |                     | <i>Pm</i> (6) ②                                 | <i>P</i> 2 (3) ②                             | <i>P</i> 2/ <i>m</i> (10) ④    | <i>P</i> 2/ <i>m</i><br>(10)     |                                           |  |                                              |
|                      |            |                |                         |                |              |              |                     | <i>k</i>                                        |                                              | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> (4) ②  |                                  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i> (11) ④ |  |                                              |
|                      |            |                |                         |                |              |              |                     | <i>h</i>                                        |                                              | ( <i>h</i> )                   |                                  | <i>Pa</i> (7) i. ②                        |  | <i>P</i> 2/ <i>a</i> (13) i. ④               |
|                      |            |                |                         |                |              |              |                     |                                                 |                                              |                                |                                  | <i>k</i>                                  |  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i> (14) i. ④ |
|                      |            |                | <i>l</i>                |                |              | ( <i>l</i> ) | <i>Pc</i> (7) ②     |                                                 | <i>P</i> 2/ <i>c</i> (13) ④                  |                                |                                  |                                           |  |                                              |
|                      |            |                |                         |                |              | <i>k</i>     | ( <i>l</i> )        |                                                 | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14) ④    |                                |                                  |                                           |  |                                              |
|                      |            |                | <i>h+l</i>              |                | ( <i>h</i> ) | ( <i>l</i> ) | <i>Pn</i> (7) ii. ② |                                                 | <i>P</i> 2/ <i>n</i> (13)ii. ④               |                                |                                  |                                           |  |                                              |
|                      |            |                |                         |                |              | <i>k</i>     | ( <i>l</i> )        |                                                 | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (14)ii. ④ |                                |                                  |                                           |  |                                              |
|                      | <i>h+k</i> | ( <i>k</i> )   | ( <i>h</i> )            | ( <i>h+k</i> ) | ( <i>h</i> ) | ( <i>k</i> ) |                     | <i>Cm</i> (8) ④                                 | <i>C</i> 2 (5) ④                             | <i>C</i> 2/ <i>m</i> (12) ⑧    | <i>C</i> 2/ <i>m</i><br>(12)     |                                           |  |                                              |
|                      |            |                | ( <i>h</i> ), <i>l</i>  | ( <i>h+k</i> ) | ( <i>h</i> ) | ( <i>k</i> ) | ( <i>l</i> )        | <i>Cc</i> (9) ④                                 |                                              | <i>C</i> 2/ <i>c</i> (15) ⑧    |                                  |                                           |  |                                              |
|                      | <i>k+l</i> | ( <i>k+l</i> ) | ( <i>l</i> )            | ( <i>k</i> )   |              | ( <i>k</i> ) | ( <i>l</i> )        | <i>Am</i> (8) ii. ④                             | <i>A</i> 2 (5) ii. ④                         | <i>A</i> 2/ <i>m</i> (12)ii. ⑧ | <i>A</i> 2/ <i>m</i><br>(12) ii. |                                           |  |                                              |
|                      |            |                | <i>h</i> , ( <i>l</i> ) | ( <i>k</i> )   | ( <i>h</i> ) | ( <i>k</i> ) | ( <i>l</i> )        | <i>An</i> (9) ii. ④                             |                                              | <i>A</i> 2/ <i>n</i> (15)ii. ⑧ |                                  |                                           |  |                                              |
| 斜方<br>( <i>mmm</i> ) |            |                |                         |                |              |              |                     | [ <i>mm</i> 2 <i>m</i> 2 <i>m</i> 2 <i>mm</i> ] | [ 222 ]                                      | [ <i>mmm</i> ]                 |                                  |                                           |  |                                              |
|                      |            |                |                         |                |              |              |                     | <i>Pmm</i> 2 (25) ④                             | <i>P</i> 222 (16) ④                          | <i>Pmmm</i> (47) ⑧             | <i>Pmmm</i><br>(47)              |                                           |  |                                              |
|                      |            |                |                         |                |              |              |                     | <i>Pm</i> 2 <i>m</i> (25)iii.④                  |                                              |                                |                                  |                                           |  |                                              |
|                      |            |                |                         |                |              |              |                     | <i>P</i> 2 <i>mm</i> (25)iv.④                   |                                              |                                |                                  |                                           |  |                                              |
|                      |            |                |                         |                |              | <i>l</i>     |                     | <i>P</i> 222 <sub>1</sub> (17) ④                |                                              |                                |                                  |                                           |  |                                              |

左の表で出現条件と書かれている箇所が  
偶数になる場合に反射が観測される

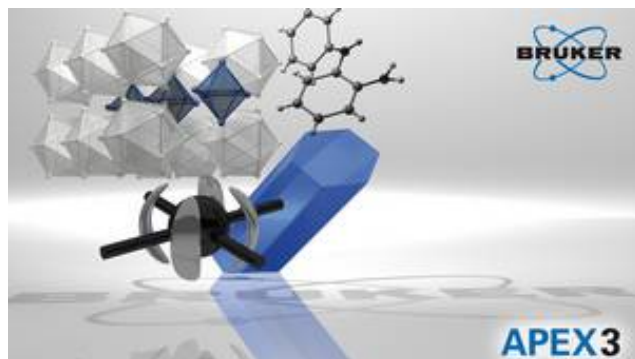
→



X線構造解析 (朝倉書店)  
大場 茂・矢野 重信 著  
ISBN: 9784254145946

## 実践編⑤: 解析用ソフトウェア

Bruker社: APEX3



リガク社: CrystalStructure



フリーソフト: Yadokari-XG

### 単結晶構造解析ソフトウェア Yadokari-XG

トップページ

ユーザー登録

ダウンロードページ

不具合報告のお願い

開発メンバー

開発協力メンバー募集

開発の歴史と実績

関連文献

掲示板

FAQ

引用時の記載方法

リンク

連絡先

秋根研究室TOP PAGE

ENGLISH TOP

#### Yadokari-XGの概要

Yadokari-XGは、結晶構造解析を手軽に確実にを行うために開発されたソフトウェアです。このソフトウェアは、X線結晶構造解析において世界的に汎用されるプログラムSHELXL 97のグラフィックユーザーインターフェースとして、1999年頃から脇田啓二氏および秋根(当時東京大学の大学院生)により開発されました。ディスオーダーのパート別表示機能や独自の空間群判定アルゴリズムなどをはじめとして、解析でしばしば遭遇する困難を解決するためのさまざまな便利な機能を有しています。2008年以降、東北大学G-COEプロジェクトのもと甲千寿子氏の主導により新しい周辺ソフトウェアとの連携強化や機能の拡充を行ってきました。このようなバックグラウンドのもと、秋根(現 金沢大学教授)を代表者として、京都大学・根本隆氏を中心とする現メンバーにより継続してサポート・アップデートを行っています。

#### お知らせ

- 2015.5.22. Yadokari-XG 2009 バージョンをご使用中の皆様:  
SHELXL-97からバージョンアップされたSHELXL-2014(新規にSHELXTにも対応)およびSIR-2014がリリースされています。これらのプログラムをご使用希望の方は、最新版のYadokari-XGをダウンロードの上、ご使用ください。  
2014年以降のYadokari-XGを未登録の方は、登録更新もお願いします。
- 2015.4.5. 開発協力メンバーのリストを更新しました。
- 2015.4.3. **開発協力メンバーの募集を開始しました。**  
詳細は「[開発協力メンバー募集](#)」をご覧ください。

以下に中央大学用のマニュアルあり

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~element/docs.html>

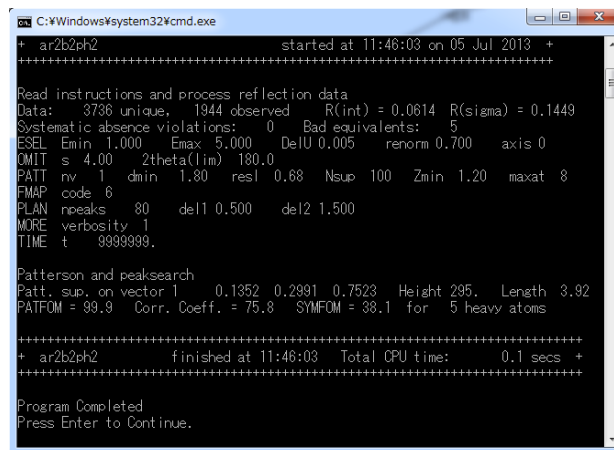
# 実践編⑥: 初期構造決定・構造精密化

初期構造決定プログラムの選び方: 直接法 vs. 重原子法

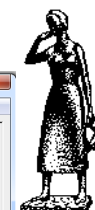
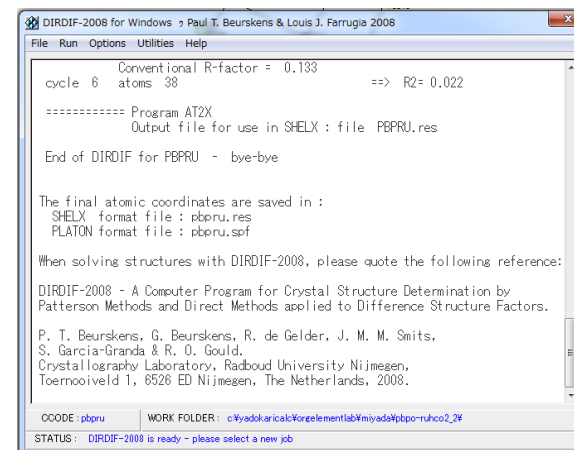
SIR-2014



SHELXS



DIRDIF2008



<http://www.xtal.science.ru.nl/dirdif/software/dirdif.html>

<http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/index.php>

## SHELXLによる精密化と束縛命令

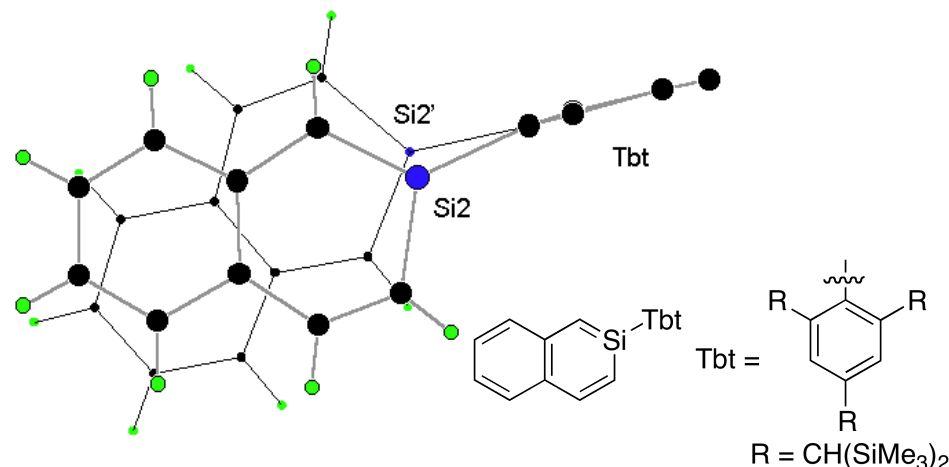
SHELXLは最小二乗法を用いて  
現在の構造モデルから算出される回折強度 $F^2$ と  
実測データの差を最小にする＝精密化  
その差から残りの電子密度を求めると

SHELXLでは原子の位置や温度因子に対して  
(化学的に妥当な)束縛をかけることが可能  
＝解析者の化学知識により正確な解析ができる

DFIX命令: 結合距離の束縛

SIMU命令: 温度因子の束縛 など

## SHELXLによるディスオーダーの解析例: シラベンゼン



Wakita, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 2157.

# 実践編⑦: 論文データの読み方

## CIF (crystallographic information framework) file

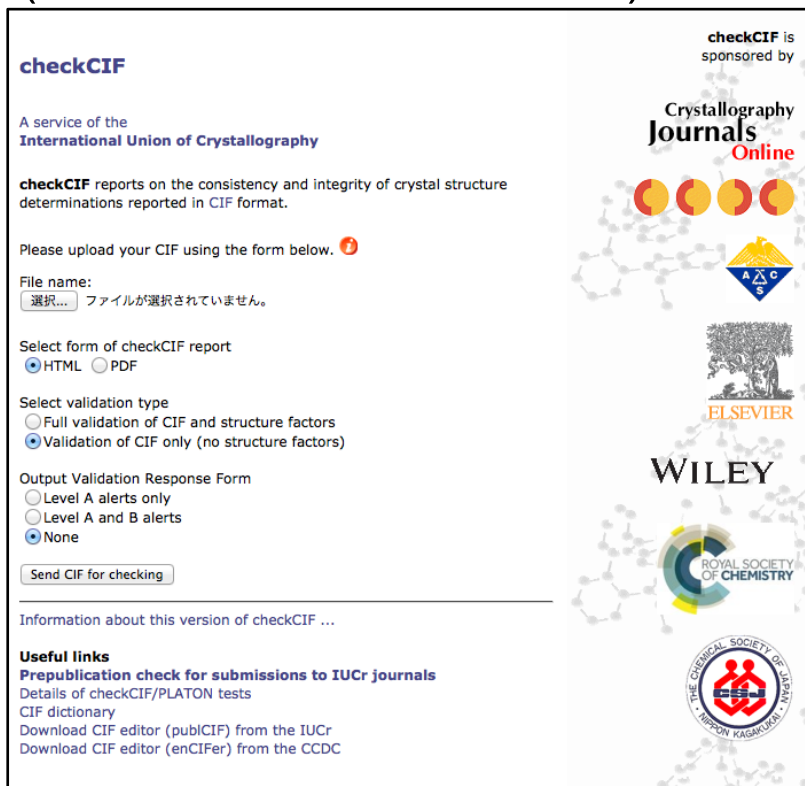
国際結晶学連合(International Union of Crystallography)が設定した  
結晶構造解析データの世界共通フォーマット  
最近の論文には必ずついてくる＝自分が読む論文のCIFファイルを見てもいいこと

### CIFファイルの中身(一部のみ抜粋)

|                  |                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                              |                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 組成式              | _chemical_formula_moiety                                                                                                                                                         | 'C12 H24 B2 O4'                                                                                                              |                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| ブラベ格子            | _space_group_crystal_system                                                                                                                                                      | monoclinic                                                                                                                   | R値, $R_w$ 値, GOF | <div> <div>_refine_ls_R_factor_gt</div> <div>_refine_ls_wR_factor_gt</div> <div>_refine_ls_goodness_of_fit_ref</div> </div> <div> <div>0.0950</div> <div>0.2198</div> <div>1.059</div> </div>                                                                                              |
| 空間群              | _space_group_name_H-M_alt                                                                                                                                                        | 'p_21/a'                                                                                                                     |                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 単位格子<br>パラメータ    | <div> <div>_cell_length_a</div> <div>_cell_length_b</div> <div>_cell_length_c</div> <div>_cell_angle_alpha</div> <div>_cell_angle_beta</div> <div>_cell_angle_gamma</div> </div> | <div> <div>10.165(6)</div> <div>7.482(4)</div> <div>10.278(6)</div> <div>90</div> <div>110.446(9)</div> <div>90</div> </div> |                  | <div> <div>_geom_bond_atom_site_label_1</div> <div>_geom_bond_atom_site_label_2</div> <div>_geom_bond_distance</div> <div>_geom_bond_site_symmetry_2</div> <div>_geom_bond_publ_flag</div> </div> <div> <div>結合距離</div> <div>B1 O1 1.510(5) . ?</div> <div>B1 O2 1.515(5) . ?</div> </div> |
| 単位格子中の<br>非対称単位数 | <div> <div>_cell_volume</div> <div>_cell_formula_units_Z</div> </div>                                                                                                            | <div> <div>732.5(7)</div> <div>2</div> </div>                                                                                |                  | <div> <div>結合角</div> <div>O1 B1 O2 95.6(3) . . ?</div> <div>O1 B1 C12 117.3(3) . . ?</div> </div>                                                                                                                                                                                          |
| 結晶の色と形           | <div> <div>_exptl_crystal_description</div> <div>_exptl_crystal_colour</div> </div>                                                                                              | <div> <div>'Block'</div> <div>'Colorless'</div> </div>                                                                       |                  | <div> <div>ねじれ角</div> <div>O1 B1 C1 C2 -55.6(5) . . . . ?</div> <div>O2 B1 C1 C2 55.5(5) . . . . ?</div> </div>                                                                                                                                                                            |
| 結晶サイズ            | <div> <div>_exptl_crystal_size_max</div> <div>_exptl_crystal_size_mid</div> <div>_exptl_crystal_size_min</div> </div>                                                            | <div> <div>0.200</div> <div>0.180</div> <div>0.080</div> </div>                                                              |                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 線吸収係数 $\mu$      | _exptl_absorpt_coefficient_mu                                                                                                                                                    | 0.081                                                                                                                        |                  | <div> <div>線吸収係数<math>\mu</math>と結晶の縦・横・高さの中間値の積が</div> <div>0.1以下: 吸収補正不要</div> <div>0.1~1.0: 経験的吸収補正を行う</div> <div>1.0~3.0: 経験的吸収補正でも良いが外形吸収補正が望ましい</div> <div>3.0以上: 結晶外形による吸収補正を行う</div> </div>                                                                                        |
| 吸収補正手法           | _exptl_absorpt_correction_type                                                                                                                                                   | 'Multi-scan'                                                                                                                 |                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |

# 実践編⑧: checkCIF: データの質とCIFファイルの書式

checkCIF website: <http://checkcif.iucr.org/>  
(国際結晶学連合による運営)



このウェブサイトにはCIFを読み込ませると  
自動的にデータの質とCIFファイルの文法をチェックできる  
→問題のある場合はAlertが出る  
※Alert Aが出たら解析をやり直してこれを解消する必要あり

ここをクリックするとAlertの原因が出てくる

## Alert level A

|                   |                     |   |                        |            |
|-------------------|---------------------|---|------------------------|------------|
| PLAT222_ALERT_3_A | Large Non-Solvent   | H | Uiso(max)/Uiso(min) .. | 10.0 Ratio |
| PLAT223_ALERT_4_A | Large Solvent/Anion | H | Ueq(max)/Ueq(min) ...  | 6.0 Ratio  |

## Alert level C

|                   |                                                  |                |   |
|-------------------|--------------------------------------------------|----------------|---|
| PLAT041_ALERT_1_C | Calc. and Reported SumFormula                    | Strings Differ | ? |
| PLAT068_ALERT_1_C | Reported F000 Differs from Calcd (or Missing)... |                | ? |

通常はcheckCIFの結果をCIFファイル本体と合わせて  
論文と共に投稿する  
＝審査員がCIFデータの質を判定しやすくなるように

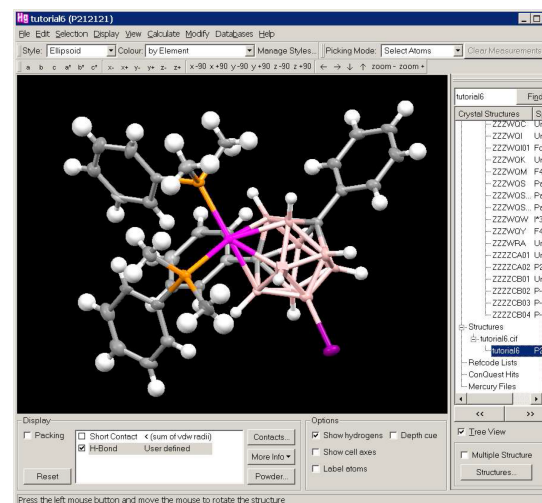
CIFファイルを見るためのフリーソフト"Mercury"

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/Mercury.aspx>

無料ダウンロード可能

自分のPCにインストールして結晶構造を見ることができる

＝講義が終わったら自分のPCにインストールしよう

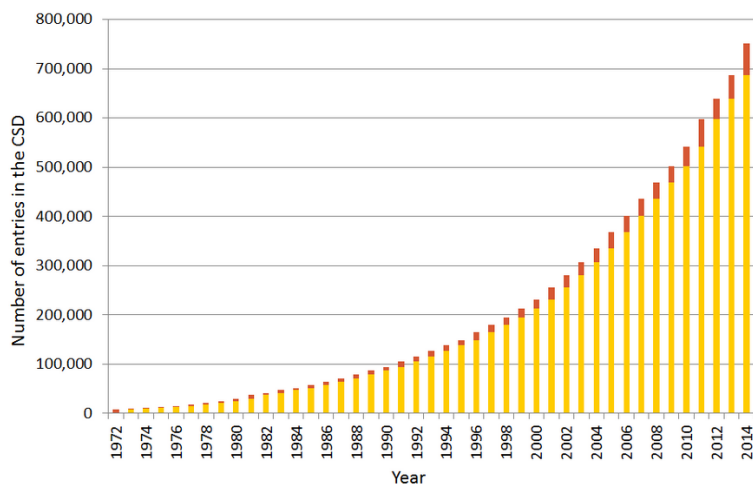


# 実践編⑨: 結晶構造データベース

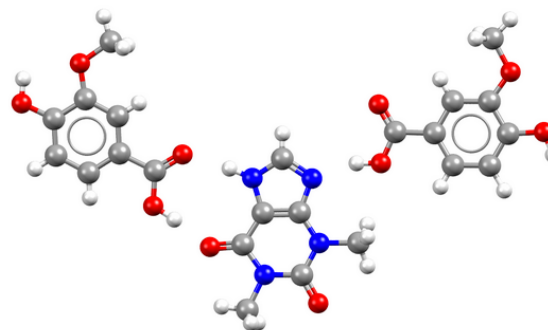
CSD (Cambridge Structural Database) <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/CSD.aspx>

ケンブリッジ結晶解析データセンター(Cambridge Crystallographic Data Centre)が世界中で出版された結晶解析データを集めてデータベースにしている

1970年以降の結晶解析データ数の推移



750000番目の結晶構造データ  
(a co-crystal of vanillic acid and theophylline)



CSDのウェブサイトで手順をすることで  
Supporting InformationにCIFファイルが無い論文でも  
結晶構造を読み込むことが可能

DOI (digital object identifier)を入力して論文指定可能

<https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-form>

DOI: デジタルオブジェクト識別子

=

Cambridge Crystallographic Data Centre

## Get Structures

Please use one of the following boxes to find entries in the [Cambridge Structural Database](#).

[More information](#)

CCDC number(s) [?](#)

Publication DOI or CSD DOI [?](#)

CSD refcode [?](#)

Submit I have none of the above

Search Structures Browse Structures