

X線結晶構造解析：実践編①結晶作成

有機分析化学第14回
(2023/01/19)

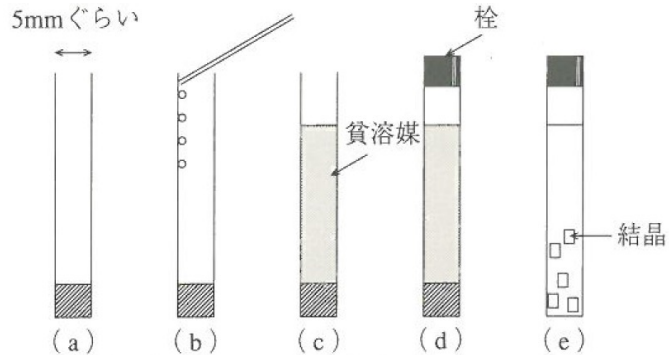
再結晶法

蒸発:

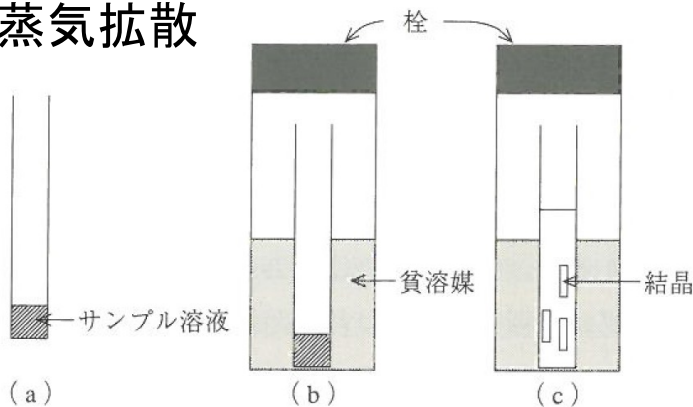
冷却:



溶液拡散



蒸気拡散

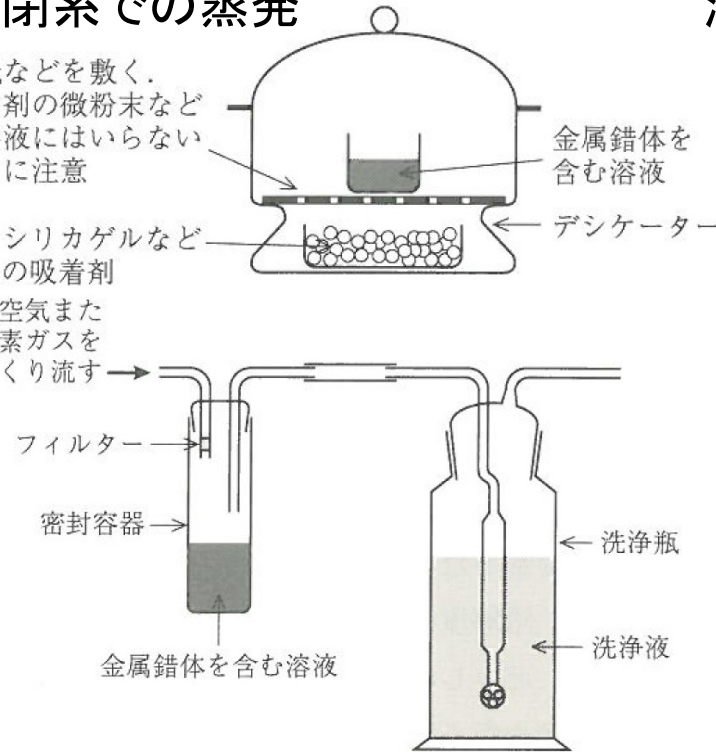


密閉系での蒸発

沷紙などを敷く。
吸着剤の微粉末などが
溶液にはいらぬように注意

シリカゲルなどの
吸着剤

乾燥空気または窒素ガスを
ゆっくり流す



溶媒の選択

芳香族系:

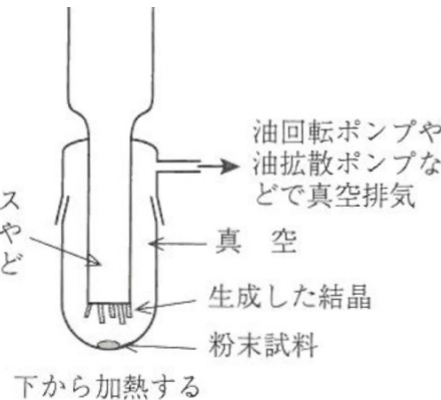
ハロゲン系:

エーテル系:



昇華

ドライアイス
/アセトンや
液体窒素などの冷媒



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



質問用フォーム
(後ほどまとめて回答します)

<https://forms.gle/xM8YRhLfjJG7azjU9>



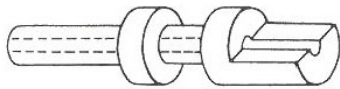
実践編②: 結晶のマウント

マウント方法

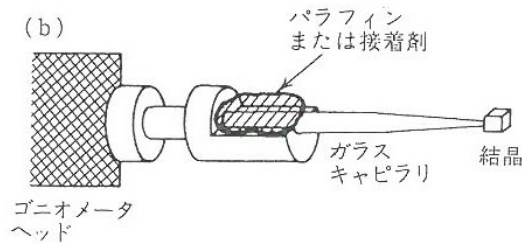
ゴニオメーターの先端で
全ての回転軸での回転に対応できるように
結晶を固定しておく必要がある

(a) ガラスピンを使う方法

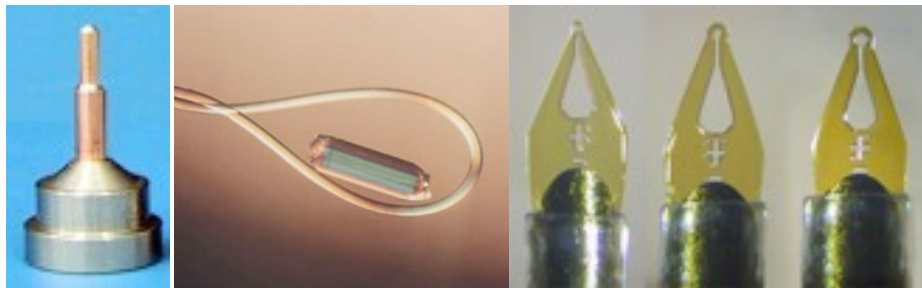
(a)



(b)



(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)

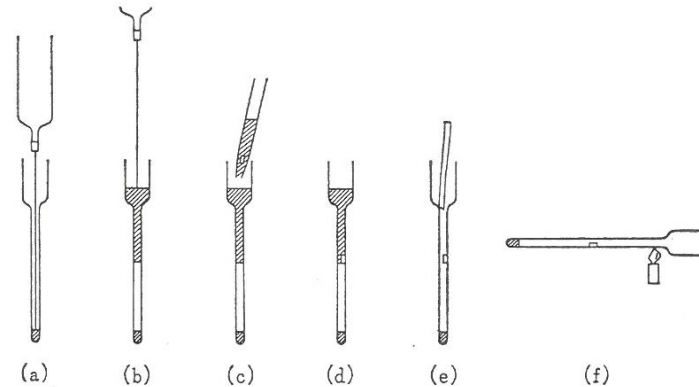


図 2.9 ガラスキャピラリーへの結晶の封入法 (桜井, 1983)

(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

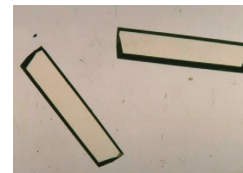
(a) ミネラルオイル

(b) フッ素系オイル(Perfluoropolyalkylether, フロリナート)

(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

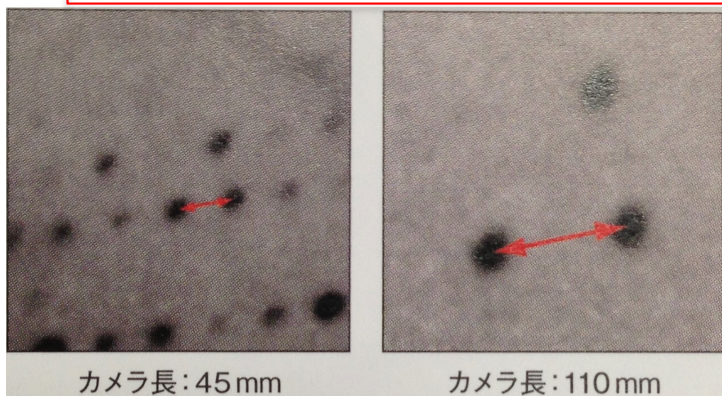
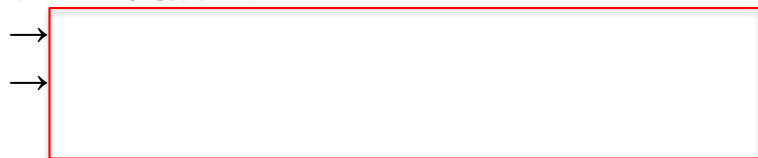
露光時間：結晶にX線を当てる時間

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：最近は実験室で高輝度のX線を使用できる

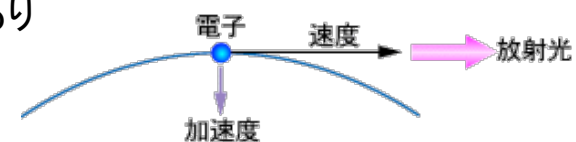


リガク社
PhotonJet-R



ブルカー社
SMART APEX 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になる場所は空間群に固有)

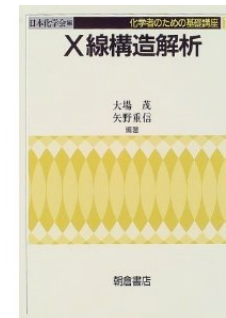
→



晶系 (ラウエ群)	出現条件							点群と空間群 []内の記号は点群を示す			パターン 関数の空間群	
	hkl	OkI	hOl	hk0	h00	OkO	Ool					
三斜 ($\bar{1}$)								[1]		[$\bar{1}$]		$P\bar{1}$ (2) ②
単斜 ($2/m$)								[m]	[2]	[$2/m$]		$P2_1$ (4) ②
						k			$P2_1$ (4) ②	$P2_1/m$ (11) ④	$P2/m$ (10)	
			h		(h)			Pa (7) i. ②		$P2/a$ (13) i. ④		
						l		(l) Pc (7) ②		$P2/c$ (13) ④		
						h+l		(l) Pn (7) ii. ②		$P2/n$ (13)ii. ④		
							k	(l)		$P2_1/n$ (14)ii. ④		
		h+k	(k)	(h)	(h+k)	(h)	(k)		Cm (8) ④	$C2$ (5) ④		$C2/m$ (12) ⑧
				(h),l	(h+k)	(h)	(k)	(l)	Cc (9) ④		$C2/c$ (15) ⑧	
		k+l	(k+l)	(l)	(k)		(k)	(l)	Am (8) ii. ④	$A2$ (5) ii. ④	$A2/m$ (12)ii. ⑧	$A2/m$ (12) ii.
				h, (l)	(k)	(h)	(k)	(l)	An (9) ii. ④		$A2/n$ (15)ii. ⑧	
斜方 (mmm)								[$mm2$ $m2m$ $2mm$]	[222]	[mmm]		
								$Pmm2$ (25) ④			$Pmmm$ (47)	
								$Pm2m$ (25)iii. ④	$P222$ (16) ④	$Pmmm$ (47) ⑧		
								$P2mm$ (25)iv. ④				
						l			$P222_1$ (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

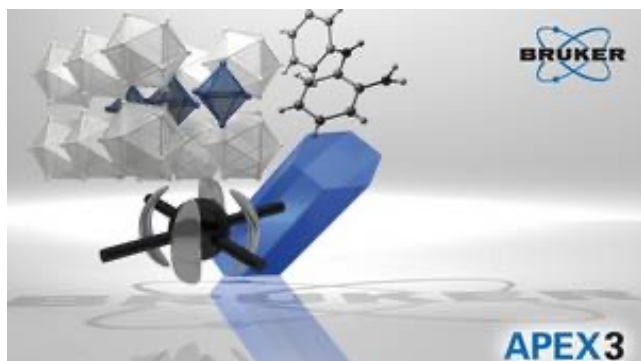
→



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

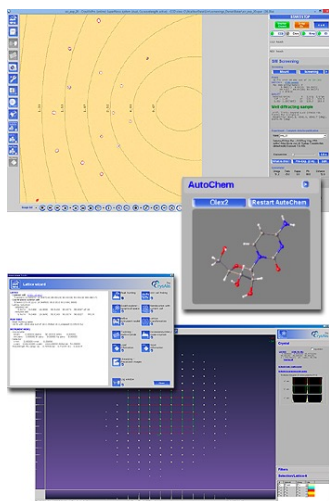
Bruker社: APEX3



リガク社: CrystalStructure



リガク社: CrysAlis Pro



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。ディスプレイ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干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

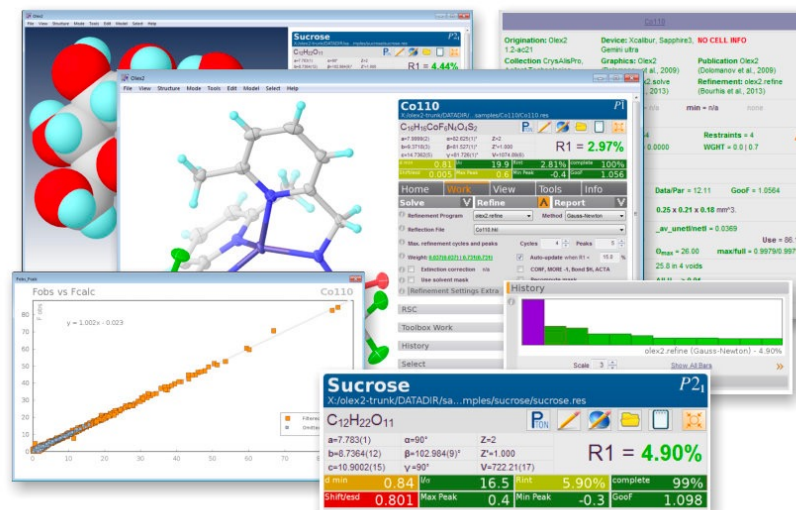
2015.5.22. Yadokari-XG 2009バージョンをご使用中の皆様: SHELXL-97からバージョンアップされたSHELXL-2014(新規にSHELXTにも対応)およびSIR-2014がリリースされています。これらのプログラムをご使用希望の方は、最新版のYadokari-XGをダウンロードの上、ご使用ください。
2014年以降のYadokari-XGを未登録の方は、登録更新もお願いします。

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VariMax + Yadokariマニュアルあり
<http://oec.chembio.nagoya-u.ac.jp/docs.html>

フリーソフト: Olex2



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

```
C:\Windows\system32\cmd.exe
+ ar2b2sh2 started at 11:46:03 on 05 Jul 2013 +
+++++
Read instructions and process reflection data
Data: 3736 unique, 1944 observed R(int) = 0.0614 R(sigma) = 0.1449
Systematic absence violations: 0 Bad equivalents: 5
ESEL Emin 1.000 Emax 5.000 DelU 0.005 renorm 0.700 axis 0
OMIT s 4.00 2theta(lim) 180.0
PATT nv 1 dmin 1.80 resl 0.68 Nsup 100 Zmin 1.20 maxat 8
FMAP code 6
PLAN npeaks 80 del1 0.500 del2 1.500
MORE verbosity 1
TIME t 9999999.

Patterson and peaksearch
Patt. sup. on vector 1 0.1352 0.2981 0.7523 Height 295. Length 3.92
PATFOM = 99.9 Corr. Coeff. = 75.8 SYMFOM = 38.1 for 5 heavy atoms
+++++
+ ar2b2sh2 finished at 11:46:03 Total CPU time: 0.1 secs +
+++++
Program Completed
Press Enter to Continue.
```

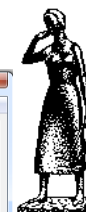
DIRDIF2008

```
DIRDIF-2008 for Windows - Paul T. Beurskens & Louis J. Farrugia 2008
File Run Options Utilities Help
Conventional R-factor = 0.133
cycle 6 atoms 38 ==> R2= 0.022
===== Program AT2X
Output file for use in SHELX: file PBPUR.res
End of DIRDIF for PBPUR - bye-bye

The final atomic coordinates are saved in :
SHELX format file: cboru.res
PLATON format file: cboru.scf

When solving structures with DIRDIF-2008, please quote the following reference:
DIRDIF-2008 - A Computer Program for Crystal Structure Determination by
Patterson Methods and Direct Methods applied to Difference Structure Factors.
P. T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, J. M. M. Smits,
S. Garcia-Granda & R. O. Gould.
Crystallography Laboratory, Radboud University Nijmegen,
Toernooiveld 1, 6526 ED Nijmegen, The Netherlands, 2008.

CODE: pbpru WORK FOLDER: c:\yadk\karic\k\rezelementab\mnyoda\pbo-pruhco2_2\
STATUS: DIRDIF-2008 is ready - please select a new job
```



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

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

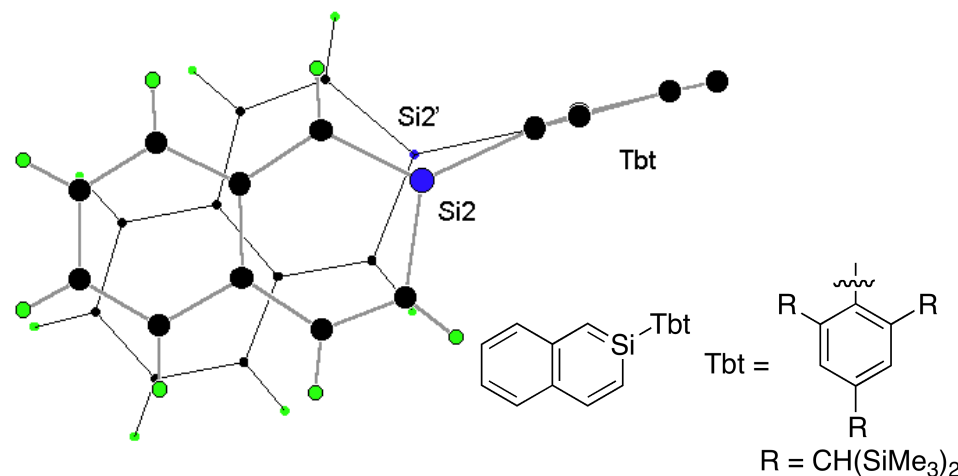
SHELXLによる精密化と束縛命令

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

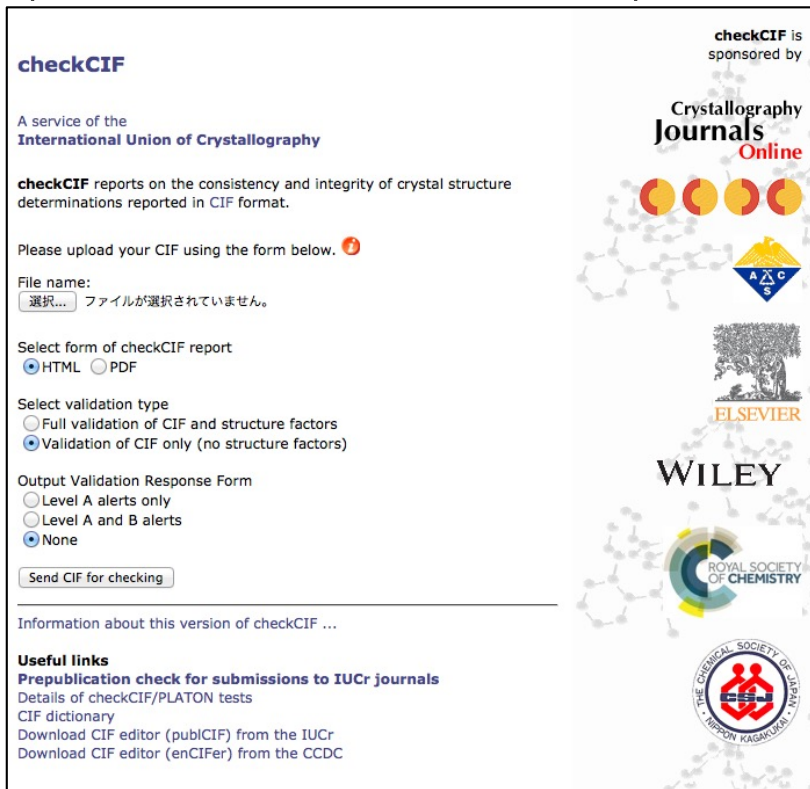
国際結晶学連合(International Union of Crystallography)が設定した
結晶構造解析データの世界共通フォーマット
最近の論文には必ずついてくる = 自分が読む論文のCIFファイルを見てみる

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	[_refine_ls_R_factor_gt 0.0950 _refine_ls_wR_factor_gt 0.2198 _refine_ls_goodness_of_fit_ref 1.059
空間群	_space_group_name_H-M_alt	'p_21/a'		
単位格子 パラメータ	_cell_length_a	10.165(6)		_geom_bond_atom_site_label_1
	_cell_length_b	7.482(4)		_geom_bond_atom_site_label_2
	_cell_length_c	10.278(6)		_geom_bond_distance
	_cell_angle_alpha	90		_geom_bond_site_symmetry_2
	_cell_angle_beta	110.446(9)		_geom_bond_publ_flag
	_cell_angle_gamma	90		結合距離
	_cell_volume	732.5(7)		B1 O1 1.510(5) . ? B1 O2 1.515(5) . ?
単位格子中の 非対称単位数	_cell_formula_units_Z	2		結合角
				O1 B1 O2 95.6(3) . . ? O1 B1 C12 117.3(3) . . ?
結晶の色と形	_exptl_crystal_description	'Block'		
	_exptl_crystal_colour	'Colorless'		ねじれ角
				O1 B1 C1 C2 -55.6(5) ? O2 B1 C1 C2 55.5(5) ?
結晶サイズ	_exptl_crystal_size_max	0.200		
	_exptl_crystal_size_mid	0.180		
	_exptl_crystal_size_min	0.080		
線吸収係数 μ	_exptl_absorpt_coefficient_mu	0.081		線吸収係数 μ と結晶の縦・横・高さの中間値の積が 0.1以下: 吸収補正不要 0.1~1.0: 経験的吸収補正を行う 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 3.0以上: 結晶外形による吸収補正を行う
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て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"

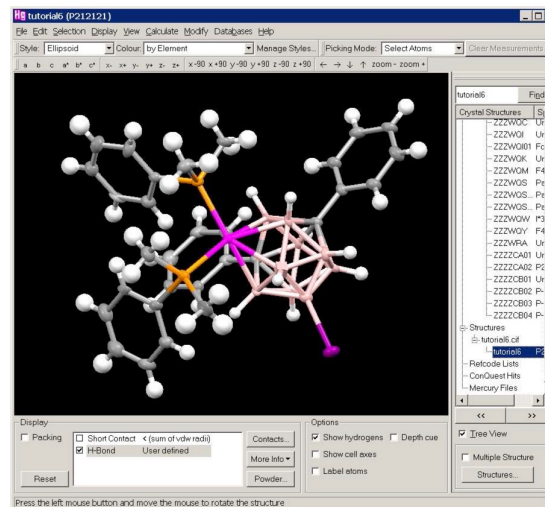
<https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/>



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

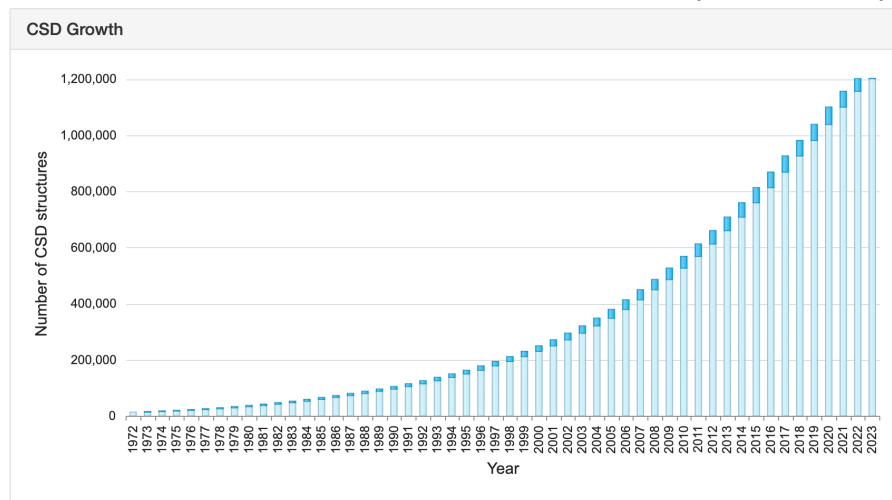


実践編⑨: 結晶構造データベース

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(2022.12.5)



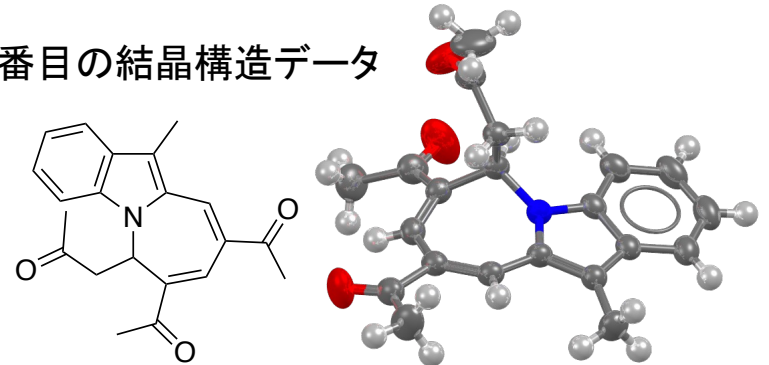
CSDのウェブサイトで手順をすることで Supporting InformationにCIFファイルが無い論文でも結晶構造を読み込むことが可能
DOI (digital object identifier)を入力して論文指定可能

<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>

DOI: デジタルオブジェクト識別子

=

1000000番目の結晶構造データ



Wang, W.; Zhu, H.; Liu, S.; Zhao, Z.; Zhang, L.; Hao, J.; Wang, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9175-9179.

The screenshot shows the 'Access Structures' search interface. It includes a search form with the following fields and options:

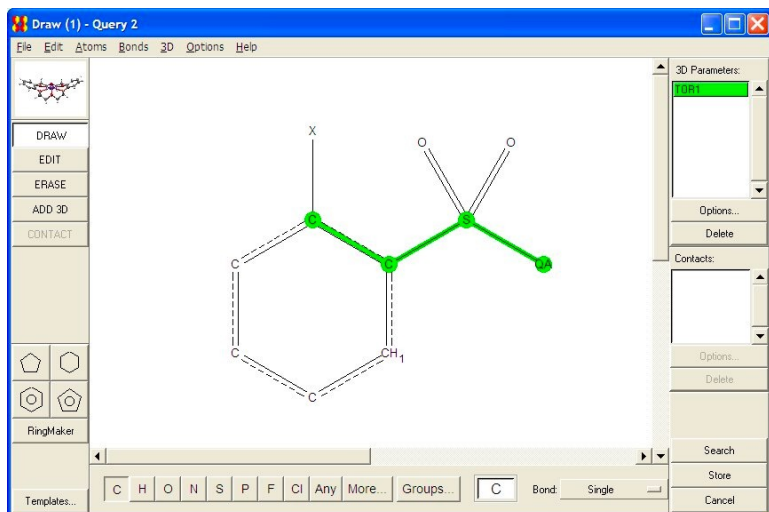
- Identifier(s)**: CCDC Number(s), CSD Number(s), CSD Refcode(s) or ICSD Number(s)
- Compound name**: e.g. sulfadiazine
- DOI**: A single publication DOI, CSD DOI or ICSD DOI
- Authors**: e.g. F.H.Allen
- Journal**: e.g. Journal of the American Chemical Society
- Publication details**: Year, Volume, Page
- Database to search**: Entire published collection (selected), CSD, ICSD, Teaching subset

Buttons for 'Search' and 'Clear' are located at the bottom of the form. Below the search form, there is an 'Advanced Search' section with a note: 'Access more advanced search functionality for the CSD (requires Sign In & registering your CSD licence)'. At the bottom of the page, there are navigation links: 'CCDC Home', 'Deposit Structures', 'Access Structures', and 'About This Service'. A 'Terms & Conditions' link is also present at the very bottom.

実践編⑩: 結晶構造データベースの検索



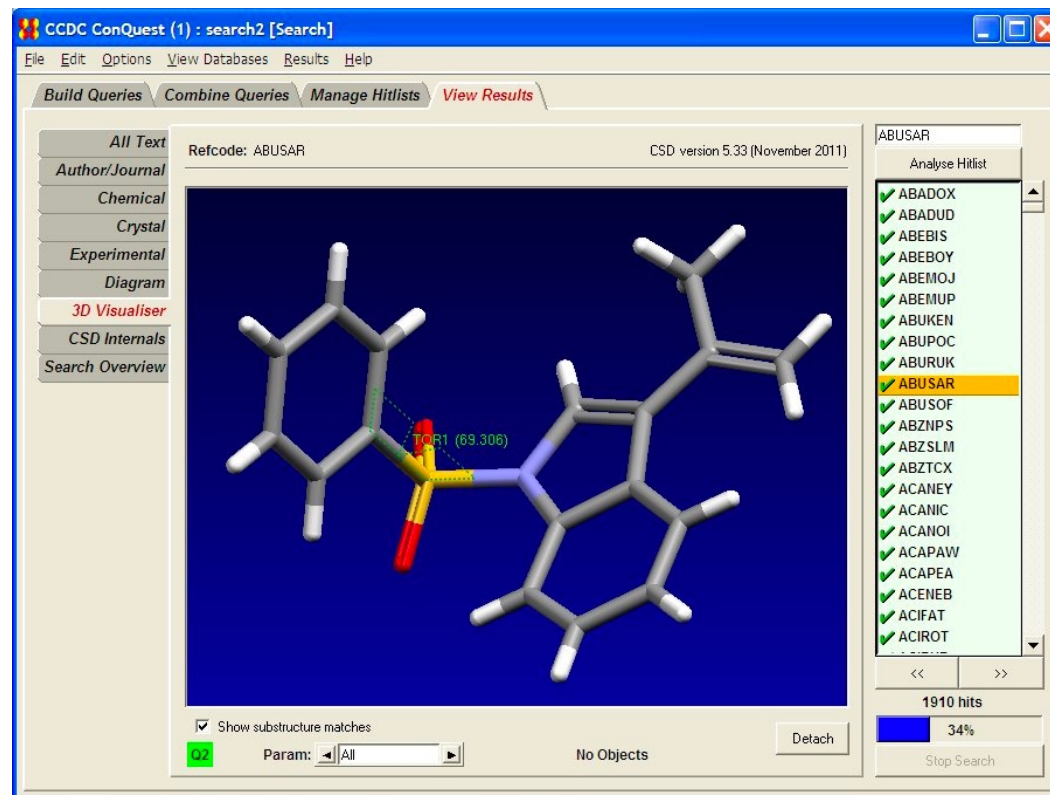
ConQuest: Cambridge Structural Databaseの構造検索用ソフト



化合物の構造を指定して検索可能
結合距離などのオプション指定可

検索結果ウィンドウ上で
直接構造パラメータを見ることができる
cifファイルを直接出力可能
該当論文への直接リンクもあり

自分の化合物に類似した構造との比較が容易



2023/01/23, 到達度テストについて

試験範囲は講義でやった全範囲

講義資料およびNUCTの小テスト解答例は持ち込み可能

基本的には小テストに類似した問題を出題

電卓持参のこと(スマホでもよい)