

X線結晶構造解析：実践編①結晶作成

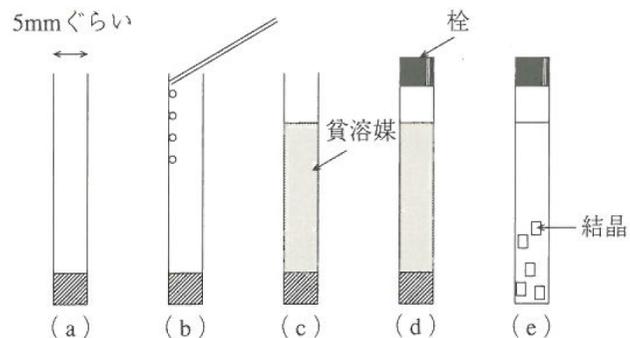
有機化学 4
第14回(2013/07/18)

再結晶法

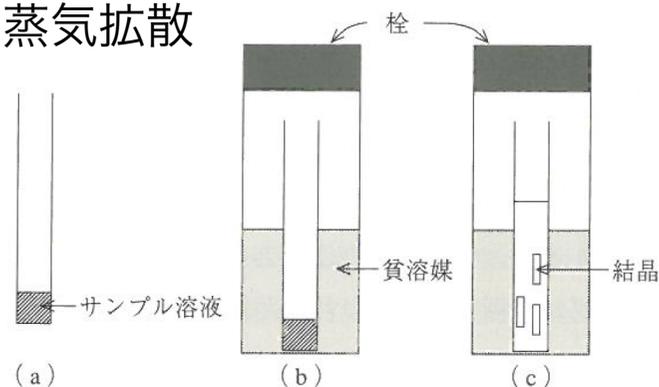
蒸発：

冷却：

溶液拡散



蒸気拡散

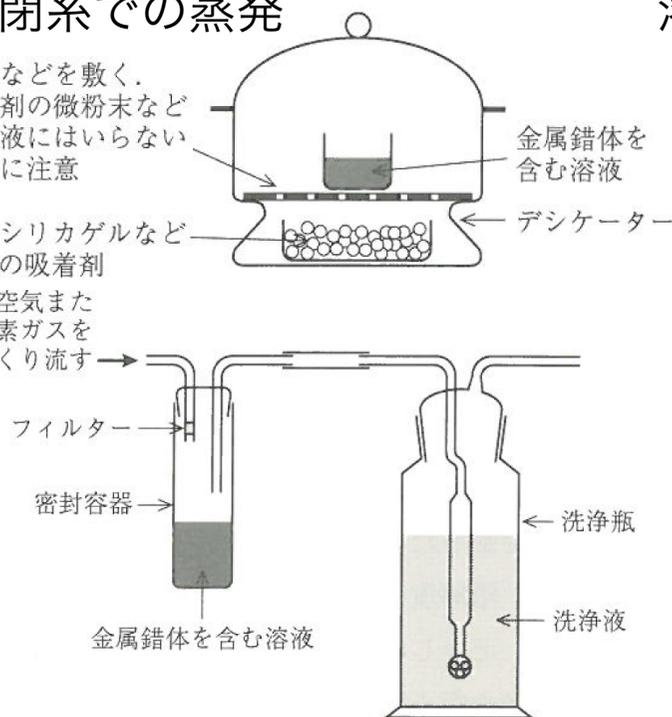


密閉系での蒸発

沷紙などを敷く。
吸着剤の微粉末などが溶液にはまらないように注意

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

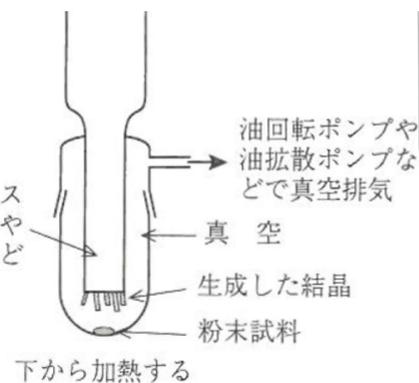
芳香族系：

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

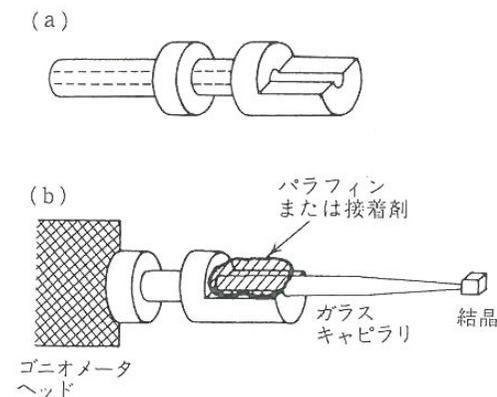


実践編②：結晶のマウント

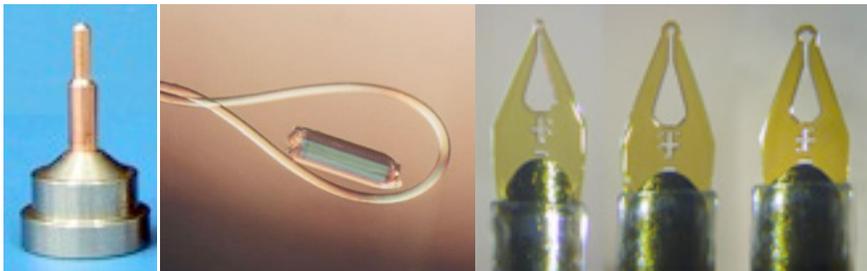
マウント方法

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)

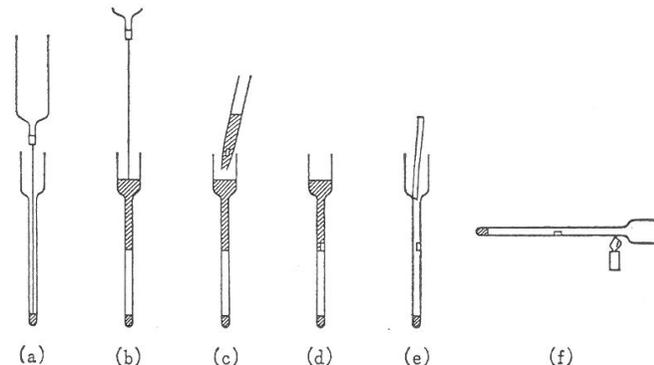


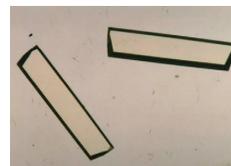
図 2.9 ガラスキャピラリーへの結晶の封入法 (桜井, 1983)

(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

X線強度：最近は実験室で高輝度のX線を使用できる

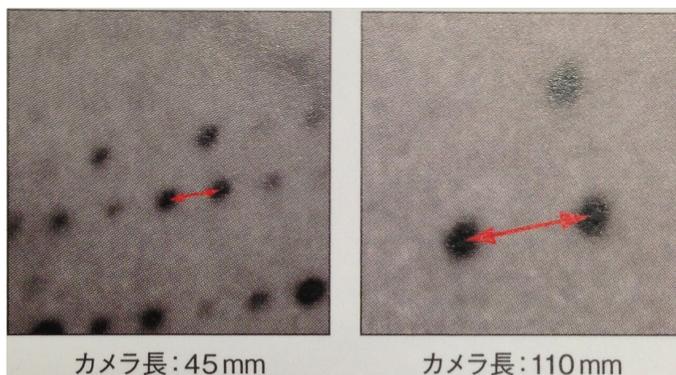
長ければ長いほど観測される回折点は強くなる

※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

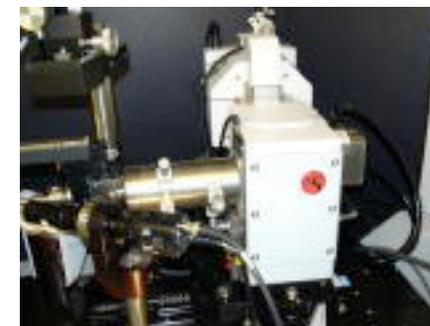
→
→



単位格子の1辺が30 Åを超えたら
カメラ長を長くして測定すべし

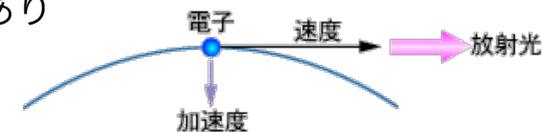


リガク社
RA-Micro7HFM/VariMax



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になるところは空間群に固有)

→

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		
	<i>hkl</i>	<i>OkI</i>	<i>hOl</i>	<i>hk0</i>	<i>h00</i>	<i>Ok0</i>	<i>00l</i>						
三斜 ($\bar{1}$)								[1]		[$\bar{1}$]			
								<i>P</i> 1 (1) ①		$P\bar{1}$ (2) ②	$P\bar{1}$ (2)		
単斜 ($2/m$)								[<i>m</i>]	[2]	[$2/m$]			
						<i>k</i>		<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> (10)		
									<i>P</i> 2 ₁ (4) ②	<i>P</i> 2 ₁ / <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>P</i> 2 ₁ / <i>a</i> (14) i. ④			
						(<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 ₁ / <i>c</i> (14) ④			
						(<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 ₁ / <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> (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> (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 (mmm)								[$mm2$ $m2m$ $2mm$]	[222]	[mmm]			
								<i>Pmm</i> 2 (25) ④			<i>P</i> mmm (47)		
								<i>Pm</i> 2 <i>m</i> (25)iii.④	<i>P</i> 222 (16) ④	<i>P</i> mmm (47) ⑧			
								<i>P</i> 2 <i>mm</i> (25)iv.④					
					<i>l</i>			<i>P</i> 222 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
実際のデータを見て
反射が観測された(*h k l*)を調べ
左の表と照らし合わせると空間群がわかる

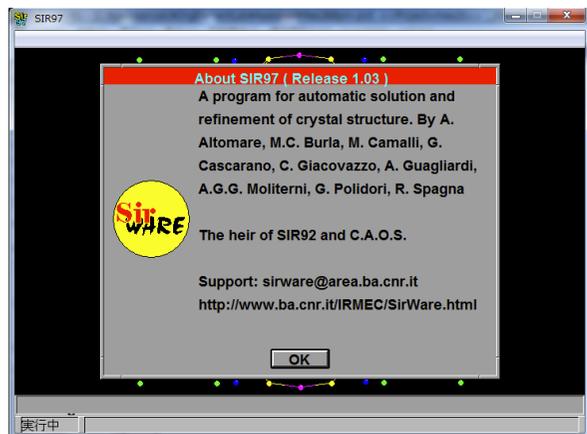


X線構造解析 (朝倉書店)
大場 茂・矢野 重信 著
ISBN: 9784254145946

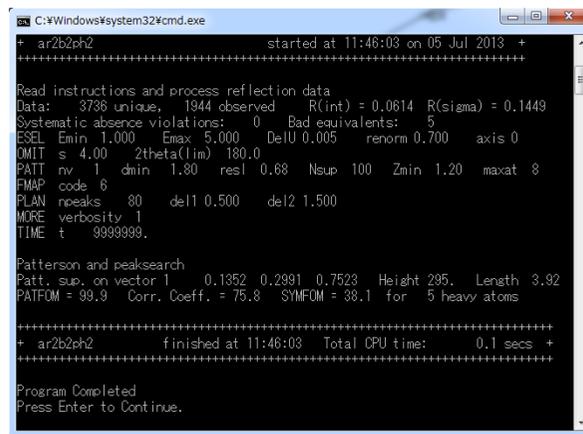
実践編⑤：初期構造決定・構造精密化

初期構造決定プログラムの選び方：直接法 vs. 重原子法

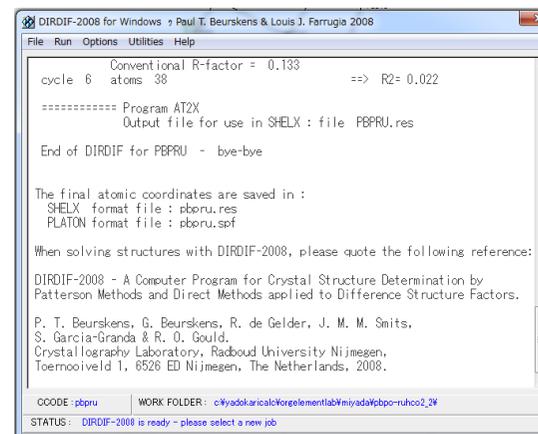
SIR-97, 2002, 2004



SHELXS



DIRDIF2008



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

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

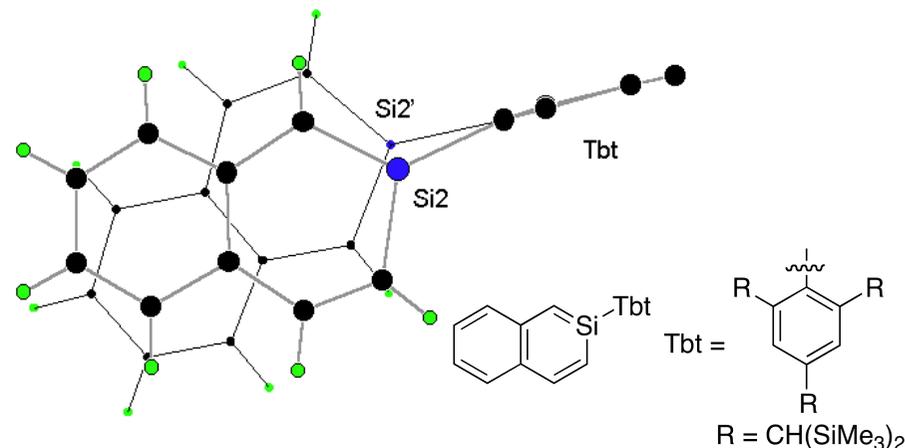
SHELXLによる精密化と束縛命令

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
見つからない原子などの情報が得られる

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.

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

CIFファイルの中身(一部のみ抜粋)

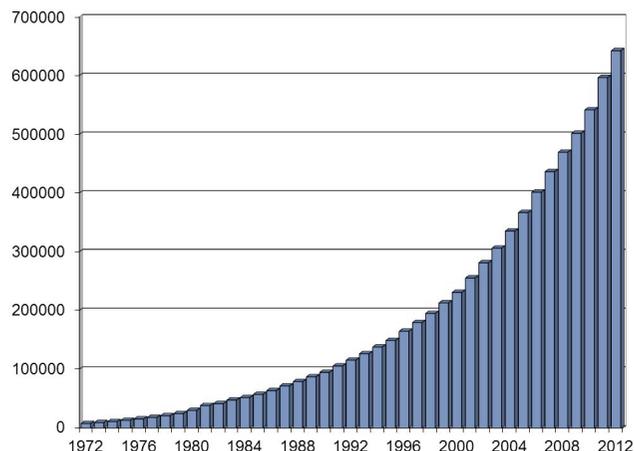
組成式	_chemical_formula_sum	'C28 H42 B Li O4'		_geom_bond_atom_site_label_1
				_geom_bond_atom_site_label_2
ブラベ格子	_symmetry_cell_setting	'Monoclinic'		_geom_bond_distance
空間群	_symmetry_space_group_name_H-M	'P21/a'		_geom_bond_site_symmetry_2
				_geom_bond_publ_flag
単位格子 パラメータ	_cell_length_a	10.267(5)	結合距離	B1 O1 1.510(5) . ?
	_cell_length_b	15.776(7)		B1 O2 1.515(5) . ?
	_cell_length_c	16.484(7)	結合角	O1 B1 O2 95.6(3) . . ?
	_cell_angle_alpha	90.00		O1 B1 C12 117.3(3) . . ?
	_cell_angle_beta	94.172(8)		
単位格子中の 非対称単位数	_cell_angle_gamma	90.00	ねじれ角	O1 B1 C1 C2 -55.6(5) ?
	_cell_volume	2663(2)		O2 B1 C1 C2 55.5(5) ?
	_cell_formula_units_Z	4		
結晶の色と形	_exptl_crystal_description	'Prism'		
	_exptl_crystal_colour	'Colorless'		
結晶サイズ	_exptl_crystal_size_max	0.12		
	_exptl_crystal_size_mid	0.05		
	_exptl_crystal_size_min	0.03		
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		

結晶構造データベース

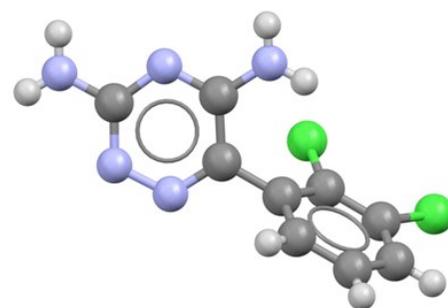
CSD (Cambridge Structural Database) <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/CSD.aspx>

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



500000番目の結晶構造データ(Lamotrigine)



CSDのウェブサイトで行うことで Supporting InformationにCIFファイルが無い論文でも結晶構造をメールで送ってもらうことが可能

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/Requestastructure/pages/Requestastructure.aspx>

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

