

# 単結晶 X 線構造解析装置の紹介—概要と試料作製技術—

三重大学工学部工学研究科技術部

○田村 雅史

tamu\_m@chem.mie-u.ac.jp

## 1. はじめに

本年度 4 月にオープンイノベーション施設に単結晶 X 線解析装置が設置され、その管理者となった。オープンイノベーション施設は 8 月から 3 月まで改修工事に入るため、装置が本格的に運用されるのは来年度となる。それまでに必要な知識、試料作製技法や測定方法の習得を行っている。

本発表では、X 線構造解析装置の概要と試料作製技術について紹介する。

## 2. 装置の紹介

装置は、リガク製 XtaLAB mini II であり、低温測定用に冷ガス発生装置が付属している。(図 1)

この装置の特徴は幅 560×奥行 395×高さ 674mm のデスクトップサイズながら、1 光子検出型ハイブリッドピクセル検出器が搭載され、高速で高精度な測定ができることである。低分子化合物の測定には必要十分な性能である。

また、装置の制御、測定及び解析を総合的に行うソフトとして CrysAlisPro が導入されており、ほぼ自動化された測定が可能となっている。



図 1. 装置外観

## 3. 測定と分析の概要

単結晶 X 線構造解析をごく簡単に説明すると、構造を知りたい物質の単結晶を作製し、その単結晶に X 線を入射させる。そこから出る回折 X 線を検出し、それを元に結晶中の電子密度を計算し、結晶を構成している分子の形を知るというものである。

分析手順を整理すると、①試料作製（結晶化による単結晶の作成と選別）②回折 X 線測定（結晶のマウント、格子定数の決定、回折 X 線データの収集）③解析（ソフトウェアによる構造解析、精密化、結晶解析データの作成）である。以前はそれぞれの段階で高度な専門知識が必要であり、時間も要したが、最近では、コンピュータの性能の向上、解析アルゴリズムの開発により、自動化されている部分も多く単結晶 X 線構造解析への敷居は低くなっている。それぞれの手順について次に示す。

## 4. 測定試料作製について

単結晶の作成は、試料を有機溶媒に溶かし、徐々に溶媒を蒸発させて結晶を得るという方法が一般的である。解析に用いる単結晶の大きさは試料が立方体であるとする一辺 0.1mm 以上 0.5mm 程度が望ましい。結晶が単結晶かどうかは偏光顕微鏡を用いることで判別できる。また、針状結晶などの細長い結晶の場合は、剃刀で切断して用いる。

そうして選別した単結晶を、装置にマウントするための部品に接着する。具体的には図 2 のように金属ピンの先にガラスキャピラリーを付け、その先に結晶を接着する。



図 2 単結晶の接着

## 5. 測定について

測定は、結晶のマウント、スクリーニング、予備測定、本測定の順番で行われる。

結晶のマウントでは、装置のゴニオメーターに結晶を付けたピンを装着し、センタリングを行う。スクリーニングとは装着した結晶が測定に適しているかを1~2分程度の測定を行い判定する。回折線の強度が問題なければ、次に予備測定が行われる。これは、本測定の前に単位格子、対称性、回折パターン等の情報を得るために行うもので、これにより本測定の最適条件が計算される。条件が決定すると本測定を行い、X線回折データの収集が行われる。また、内蔵しているソフトにより、並行して自動構造解析も行うことができるようになっている。測定したデータは結晶の形状による吸収補正を行った後、回折X線データとして保存し、解析を行う。

## 6. 解析について

解析については、回折X線データを読み込み、解析プログラムを適応し解析を行う。今回は装置に組み込まれているOlex2を用いた。構造解析プログラムは様々なソフトが作成され公開されている。これらのソフトは条件付き無料で使用することができ、Olex2上で動かすことができる。

解析途中の画面を図3に示す。

大まかな解析で構造を決定した後は、電子密度的にX線回折データと矛盾がないように精密化を行っていく。

最終的に構造解析結果はCIFファイルの形式で出力を行う。

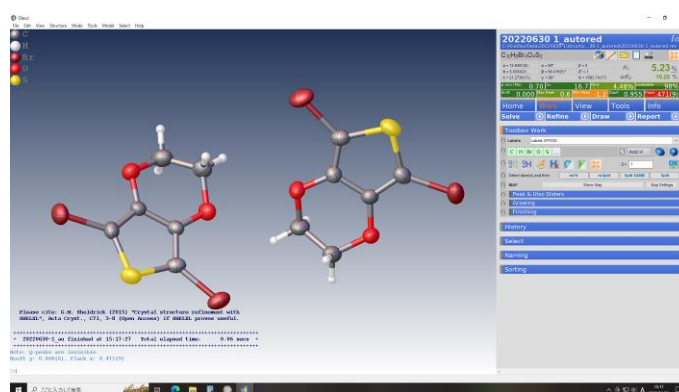


図3 構造解析の様子

## 7. 今後の予定と課題について

昨年4月~7月末までの間の短い時間ではあったが何とか単結晶の作成から測定、解析までを行うことができた。しかし、結晶の作成、結晶の接着、解析それぞれにおいて、技術、知識が不足している。

装置の使用方法だけでなく、測定に関する技術相談や依頼測定がこなせるよう、技術、知識の研鑽をしていく必要がある。

## 謝辞

単結晶X線構造解析の測定にあたり、試料の調整、測定、解析について指導いただいた、応用化学科岡崎准教授に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 化学・薬学のためのX線解析入門 著者 平山令明 丸善株式会社
- 2) 化学者のための基礎講座 12 X線構造解析 編著 大場茂 矢野重信 朝倉書店