

単結晶X線構造解析 基礎講座

第5回 構造解析の要点

山崎 幹緒*

1. はじめに

前回はデータ測定について述べたが、測定が終了したら次は構造解析のステップとなる。

本稿ではCrystalStructure（以下CS）を用いた構造解析について、各ステップの注意すべき要点について紹介する。

2. 空間群決定

構造解析の最初のステップは空間群の決定と、反射データファイルの作成である。CSには、空間群を決定するプログラムとしてPROCESSが用意されている。PROCESSは精度の良くない反射があると、空間群を間違えてしまうことがある。このような場合には、CS Ver. 4.0より導入されたXPlainを用いるとよい。このプログラムは空間群の決定をステップごとに確認できるため、正しい空間群を総合的に判断できる。

またPROCESSは、空間群の決定に伴って必要となる軸変換を自動で行うが、空間群の再決定を行う場合には変換された格子を手動で元に戻す必要がある。一方XPlainは常に測定に用いた格子から出発し、選択した空間群に見合った格子に変換してくれるため、このような煩雑な操作は不要である（図1）。

3. 直接法

初期位相の決定では、状況に応じて様々なプログラムを使用することになる。CSでは複数のプログラムが標準で装備されている。このほかにも、CSには直接法プログラムのインターフェースが多数備えられている。プログラム本体をユーザーが入手することにより、世に出回っている、ほとんどの直接法のプログラムが利用可能となる。

基本的には、最新のプログラムほど計算ルーチンが改良され、困難な解析に耐えるプログラムになっている。プログラムごとに特徴があるため、できるだけ多

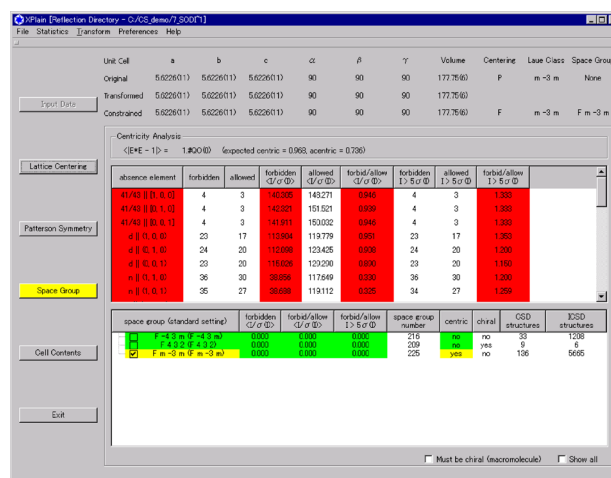


図1. XPlainのメニュー。

くのプログラムを所有していることが、初期構造決定への近道となる。仮に1つのプログラムで初期構造が決まらなくても、別のプログラムで解析できることがよくあるので、様々なプログラムを試してみるとよい。

初期位相の決定では、得られた電子密度ピークの配置からいかにして目的化合物の構造を見つけ出せるかがカギとなる。予想構造と実際の構造の違いが大きい場合には解釈が困難な場合がある。このような場合には、得られた大きな電子密度のピークに、とりあえず原子番号の大きな原子を置いてみるのもよい。またすべての構造が決まらなくても、たとえば六員環や五員環など、基本となる構造を決め、これを手掛かりに位相の改良を行い、差フーリエ合成で新たに見つかったピークを加えて逐次構造の拡張を行うのも1つの方法である。

CS Ver. 4.0より、チャージフリップング法にもとづくSuperflipという、新しいプログラムのインターフェースを搭載した。このプログラムの特徴は組成式の情報がなくても解が得られる点にある。筆者も直接法での位相決定が成功しなかった際に試したところ、

*株式会社リガク X線研究所 応用技術センター

Superflip では初期位相が得られたという経験がある。

4. 精密化

CSには精密化を行うプログラムとして、CrystalsとSHELXL⁽¹⁾の2つがある。今ではほとんどの解析者がSHELXLを使用しているため、CS Ver. 4.0ではSHELXLがインストールされていれば、SHELXLが優先されるように設定されている。

4.1. AutoSolve

CS Ver. 4.0からAutoSolve (図2) が強化された。正しい組成式が与えられていれば、有機化合物に限定した場合、ボタン1つでほぼ100%最終構造まで到達するようになった。金属錯体でも60%程度の成功率である⁽²⁾。ただし、CS Ver. 4.0に搭載されているAutoSolveはSHELXLがインストールされていなければならぬ。精密化プログラムとしてSHELXLを利用しているためである。

このようにボタン1つで最後まで解析をしてくれるのは解析者の手間を省くには大きなツールであるが、一方、大学関係の先生方からは、構造解析のプロセスがブラックボックス化してしまうため、教育上不都合であるとのお話しも伺った。次回のバージョンアップでは、AutoSolve機能を削除するツールも付ける予定である。

4.2. 水素原子の自動アサイン

従来の水素付加のモードには“Locate in Fourier automatically”というモードがあった。この機能はD合

成でピークがあるときしか水素を付けることができなかった。このため、水素原子を計算値で付加させようとすれば、水素のタイプを選んで、個々に原子を指定しなくてはならなかった。大きな分子を解析する場合、何度もこの操作を行わなくてはならず、負担となっていた。今回のAutoSolveの強化に伴って開発されたアルゴリズムを利用して、水素原子を自動的に割り当てる機能が追加された。“Generate all hydrogen atoms geometrically” ボタンを押せば、すべての水素原子を一括で割り当てることができる (図3)。

4.3. Check for Actaによる精密化の確認

精密化を終了する基準は、国際結晶学会のCIFチェック機構を利用するのがよい。

CSでは最も重要であると考えられる8項目について、精密化終了時にチェックが行われる。警告の基準は、CIFチェック機構の基準を採用している (図4)。左側にAlertの種類が表示される。特にAlert Aは致命

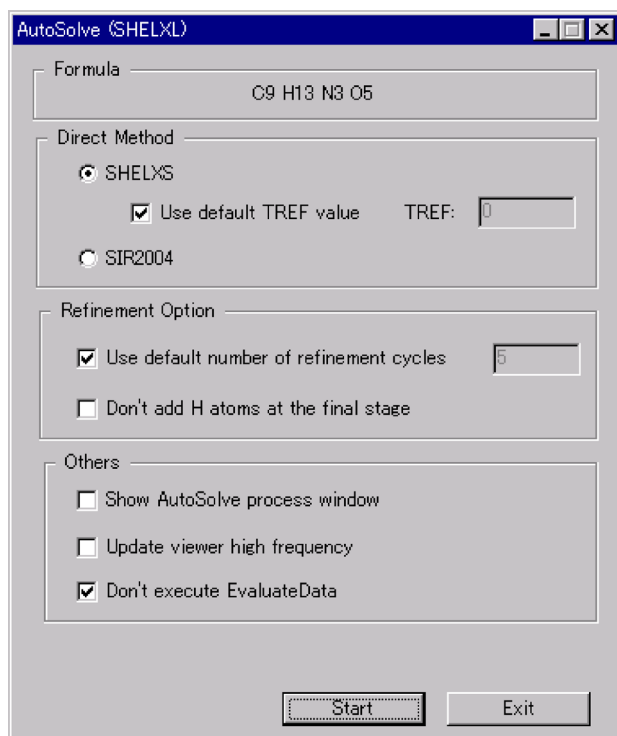


図2. AutoSolveのメニュー。

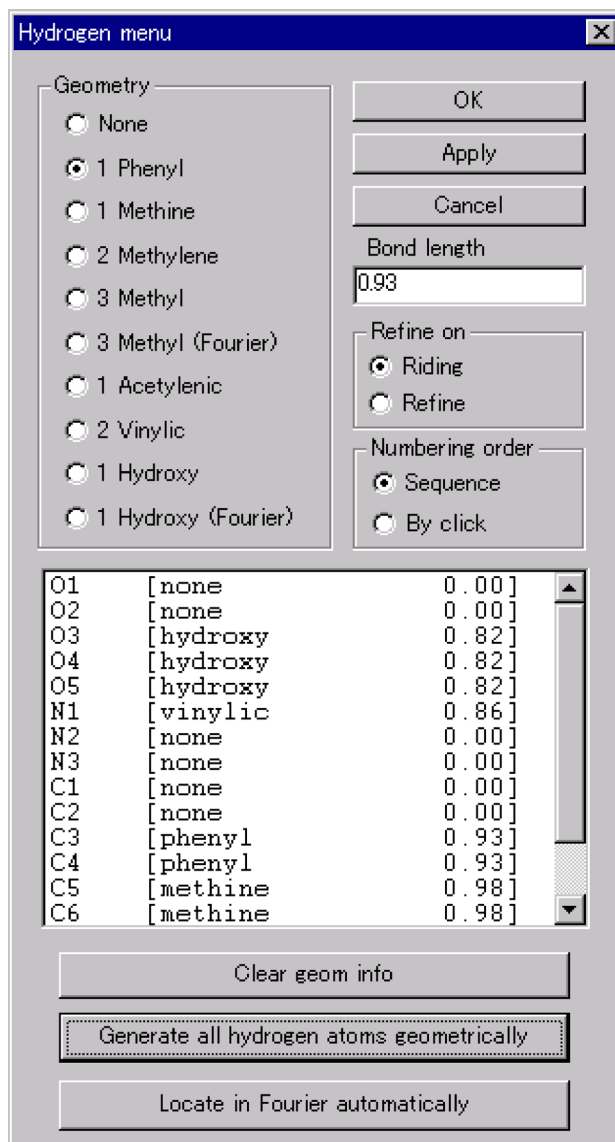


図3. Hydrogen menu.

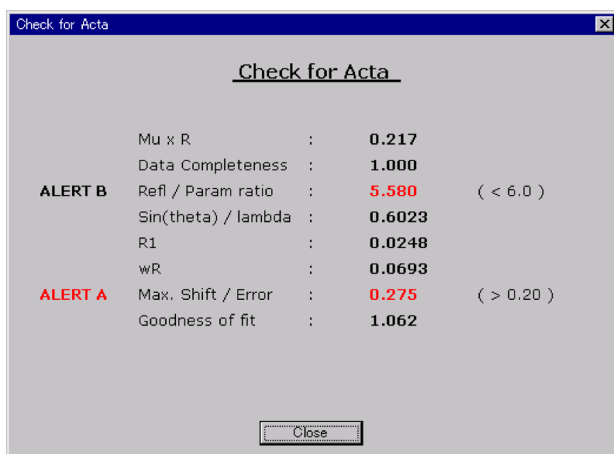


図4. Check for Actaのメニュー.

的なエラーであるため、赤色で表示される。Alert Aは必ず解決しなければならない。以下各項目について詳述する。

(a) μR

適切な吸収補正が行われているかを判断する。吸収補正の種類は、等価な反射を使用して補正を行う Empirical と、結晶外形を求めて補正を行う Numerical とがある。使用する補正の種類は、結晶の線吸収係数 μ と、結晶の縦・横・高さの中間値である R の積を基準として決められる。

- ・ μR が 0.1 より小さい場合は、補正を行わなくてもよいとされている。
- ・ μR が 0.1 から 1 の間の場合は、Empirical な吸収補正を行う。
- ・ μR が 1 から 3 の間の場合は、Numerical な吸収補正が望ましいが Empirical な吸収補正でもかまわない。
- ・ μR が 3 以上になると、必ず Numerical な吸収補正を行う必要がある。

ただし、Numerical な吸収補正を実行しなければならない場合は、データ測定の際に結晶外形の測定を行っている必要がある。無機物など、重原子を多く含むような結晶の場合は、あらかじめ結晶外形のデータを測定しておくか、できるだけ小さな結晶を用いて測定した方がよい。

(b) Data Completeness

測定すべき反射をどの程度測定できているかを判断する。100%に限りなく近く、少なくとも98%以上測定できていることが求められる。リガクの装置で測定した場合には、この条件を満たすように測定条件が設定されている。

(c) Refl/Param ratio

精密化に使用する反射の数は、精密化に使用するパラメータの10倍以上あることが必要とされている。ただし、対称中心がなく、Arより小さな原子のみで構成される場合は8倍以上でかまわない。

Reflection/Parameter比が小さいと、解析結果に大きく影響する。

(d) $\sin(\theta)/\lambda$

高角側 (d値が小さな反射) まで測定できているかを判断する。0.6以上であることが必要とされており、X線源によって θ 値は異なる。

MoK α 線を使用している場合は 2θ で 50° 以上、CuK α 線を使用している場合は 2θ で 134° 以上である。ただし、リガクの装置で測定した場合には、この条件を満たすように測定条件が設定されているため、通常は気にする必要はない。

(e) R1

構造因子の振幅の測定値と計算値の一致度。最も頻繁に用いられる指標。 $|F_o| > 2\sigma(|F_o|)$ である反射のみを用いて計算している。10%以下になっている必要がある。

(f) wR

重み付きのR値。すべての反射を用いて計算している。25%より小さくなっている必要がある。

(g) Max. Shift/Error

精密化の結果が収束しているかを判断する。 ± 0.02 以内になっている必要がある。

(h) Goodness of fit (GOF)

荷重が適切な値であるかを判断する。1に限りなく近い値、少なくとも0.8から2の間になっている必要がある。

R1値が小さくても、GOFが不適切な場合は、たとえばR1値が大きくなっても、GOFが1に近くなるように荷重を変更して精密化を実行する必要がある。

(i) その他

この他にも電子密度のピークに大きな値が残っていないか確認する。電子密度の高さが、結晶中の元素の中で一番大きな原子番号 $\times \pm 0.075$ の間におさまっている必要がある。大きな電子密度のピークが残っている場合には、構造や結晶中の溶媒分子の包接について再検討する。

5. 結果のまとめと評価

精密化が終了したら、報告書および最終的にはCIFを作成する。

ここで、原子間距離や結合角度が化学的な知見から考えて、異常な値になっている場合には、解析した構造を再度検討する必要がある。

6. おわりに

構造解析を行う上で、押さえておくべきポイントを挙げる。

回折データが得られたらすぐに構造解析を行いたいと思う。しかし、構造解析を始める前に、必要

な情報がそろっていることを確認しなければならない。

精度の良い回折強度のデータが得られていれば問題ないが、Rmergeがどのくらいなのか、高角側まで精度よく測定できているかを確認してから、構造解析にとりくむべきである。また、組成の情報も必須である。

空間群が間違っている場合、正しい構造が得られない。解析の段階で異常な点に気づいたら、その都度、空間群の確認も必要となる。

解析がうまく行かない場合は原因を考え、対処しなくてはならない。データの精度や、双晶、不規則構造などが原因であることが多い。中には結晶の性質によっては、どうしても対処できないこともある。

構造の確認が目的であれば解析を終了にすることも可能であるが、論文投稿が目的である場合には、問題が解決することができないことに対する説明が必要となる。CIFではこのような目的のため、Validation Reply Formula (vrf) が用意されている。

リガクのソフトウェアも含めて、解析過程のブラックボックス化が進んでいる。各プログラムのアウトプットを逐次確認する習慣もなくなっている。その影響もあってか、少し以前には間違った解析結果が報告されたことがあった。

最近ではCheckCIFの登場により、大きな間違いは排除されるようになった。それでも解析者は「化学的に合理的な構造であるのか？」を常に考えなければならない。解析に関する良書も出版されている^{(3),(4)}。

参考文献

- (1) G. M. Sheldrick: *Acta Cryst.*, **A64** (2008), 112–122.
- (2) H. Kanda, T. Higashi and M. Maeyama: *Acta Cryst.*, **A67** (2011), C599.
- (3) 日本化学会編：実験化学講座 11 物質の構造Ⅲ 回折，丸善，(2006)。
- (4) 大塩寛紀編著：金属錯体の機器分析上，三共出版，(2010)。