

単結晶X線構造解析 基礎講座

第7回 不規則構造の精密化

長谷川 仁子*

1. はじめに

単結晶X線構造解析には単結晶試料が必要となるが、理想的な単結晶は、原子や分子が規則的な三次元繰り返し構造をもっている。すなわち、単結晶を構成するすべての分子が同じ立体構造をもち、単位格子内の分子の幾何学的配置は、どの方向から見ても同一な単結晶が理想的な単結晶ということになる。ところが、実際の単結晶は理想的な単結晶にはならないことも多く、非対称単位中に1つ以上の分子が存在したり、いわゆる双晶になっていたり (Twinning)、今回のテーマである不規則構造をとったりすることがある (Disorder)。

本稿では、不規則構造とは何かに始まり、不規則構造の判断の仕方や、構造精密化プログラム SHELX-97 を用いた精密化の方法までを紹介する。今後、不規則構造として解析しなければならない場面に遭遇したとしても、じっくり時間をかけて対応すれば、不規則構造だからとあきらめることはないと感じていただけたら幸いである。

2. 不規則構造とは

現実的にはあり得ないと思うが、一斉に重量挙げをしている集団を想像してみよう。規則正しく整列し、すべての人がバーベルを上げている、あるいは下げている場合には、秩序を守った理想的な集団、単結晶でいうところの「理想的な単結晶」になっているということになる。

ところが、現実問題はそうはいかず、怠ける人が出てくるのが集団というものだろう。本来は一斉にバーベルを上げなければならない状況の中で、2割の人がバーベルを下げて休んでいるとする。それが図1の状況である。バーベルを上げている人と下げている人が交互に並んでいるのであれば規則性があるということになるが、不規則に並んでいるところがポイントである。単結晶X線構造解析は、結晶中に存在する全分子 (原子) の空間的な平均像を見ているため、集団としてはバーベルを上げている人と下げている人が混在する状態になり、全体としては平均像として見えることになる (図2)。これが不規則構造である。

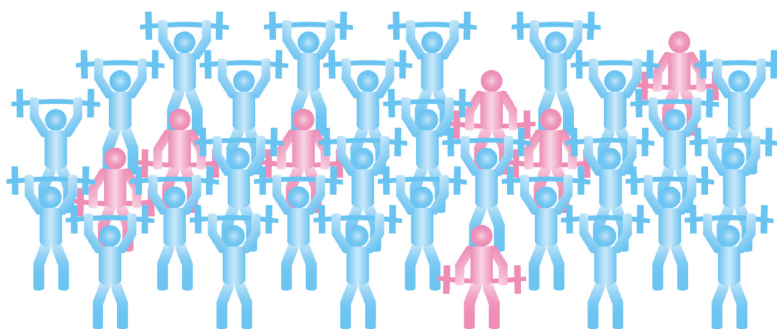


図1. バーベル運動をする“不規則”集団。

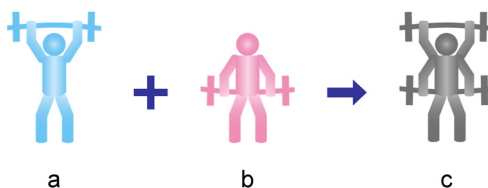


図2. バーベルを上げている人 (a) と下げている人 (b) とその平均像 (c)。

* 株式会社リガク グローバルマーケティング本部

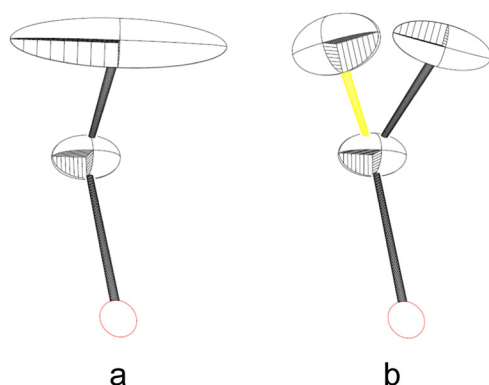


図3. エチル基の不規則構造. 温度因子に著しい異方性が見られるエチル基 (a) は, 末端の炭素原子の位置が異なる2つの立体構造の和として解析される (b).

実際の結晶中では, 構造が若干異なる分子が存在しても, その平均構造で解析される. 図3にエチル基の不規則構造の例を示した. 不規則構造をとる場合, 熱振動楕円体で表現すると著しい異方性が見られることがある.

3. 不規則構造の種類

ひとことで不規則構造といっても, 大きく3種類に分類される.

1つ目が, 2つあるいはそれ以上の単位格子の同一のサイトに, 異なる種類の原子が存在する場合である. これは置換型の不規則構造と呼ばれる. 2つ目が構造型といい, 1つの原子が2つあるいはそれ以上のサイトに存在する, すなわち, 1つの分子が複数の立体構造をとる場合である. 構造型の不規則構造はさらに, 静的な (discreteあるいはstatic) 不規則構造と, 動的な (continuousあるいはdynamic) 不規則構造とに分けられる. 3つ目は, 置換型や構造型に属さない特殊な場合である.

3.1. 置換型 (Substitutional disorder)

置換型の不規則構造は, 一般的に鉱物や無機物に多く見られる. たとえば, ゼオライト中のAl (アルミニウム) とSi (ケイ素) の置換などがある. また, 有機金属錯体の中心金属であるPt (白金) とPd (パラジウム) や, 有機ハロゲン化合物のCl (塩素) とBr (臭素) の置換など, 錯体や有機物にも見られることもある.

置換型不規則構造を見極めるポイントは温度因子と電子密度の残さである. 異方性, あるいは等方性温度因子が小さすぎる, もしくは大きすぎるなどの異常が見られる場合, 置換型不規則構造の可能性が考えられる. ただし, 温度因子が大きすぎる場合には, 部分占有の可能性も考えられるため, 検討が必要である. 非配位性の溶媒についても, 温度因子の異常から置換型不規則構造を判定できることがあるが, 非配位性溶媒の温度因子は大きくなる傾向があるため, 注意が必要

である. また, 原子位置もしくは原子周辺の電子密度の残さが負の場合, 実際の占有率は1より小さい可能性が考えられる.

3.2. 構造型 (Positional disorder)

構造型不規則構造は, 置換型不規則構造よりも遭遇する可能性が高いのではないだろうか. Staticな不規則構造は, 結晶全体での見かけ上の運動により生じる. 立体配置の異なる分子が存在することにより, その平均構造が動いているように見えるためである. 先ほどの重量挙げをしている人たちの例で言うと, バーベルを上げた状態で静止しておかなければならないときに, バーベルを下げて休んでいる人がいる状況である.

一方, Dynamicな不規則構造は, 単位格子内での分子内振動によるものである. Staticな不規則構造とは異なり, 分子は実際に運動をしている. tert-ブチル基は立体障害がなく, あらゆる回転角を取り得るため, Dynamicな不規則構造がよく見られる. Dynamicな不規則構造が見られる際, 分子内振動を考慮した構造解析が困難である場合には, 不規則構造として扱わないとするか, もしくは低温で測定を行うことにより, できるだけ影響を抑えるなどの工夫が必要である.

主題である不規則構造の精密化からは話が逸れるが, 低温測定の効果として, 不規則構造の抑制が挙げられる. 低温にすることにより, 結晶中での分子の動きが制限されるためである. また, 低温での測定により, Dynamicな不規則構造からStaticな不規則構造に転換する場合がある. 同じ構造型の不規則構造でも, Staticな不規則構造の方が解析はずっと容易である. あるいは, 低温測定の効果ではないが, 2種類以上の単位格子をもつ結晶, すなわち変調構造をもつ結晶の場合は, 測定における温度依存性はないが, 低温で結晶成長させることにより, よく似た立体配置をもつ構造間での相対的なエネルギー差が顕著になり, 優位な方の構造だけが現れる場合があるようである.

3.3. 特殊な場合

3つ目は, 結晶中の空洞に不規則に溶媒分子が存在する場合 (bulk solvent) である. bulk solventはデータ収集中に非晶質の状態で凍った溶媒と考えられる. タンパク質結晶中の溶媒によく見られるが, 低分子結晶中でも見られることがある.

構造モデルが組み立てられないような場合には, SHELXLのSWAT命令を使用して, 式により補正することがある. あるいは, PLATONのSQUEEZEプログラムを用い, 溶媒の影響を除いて精密化することもしばしばある.

4. 不規則構造の精密化

不規則構造の精密化において, 多くの場合は, 不規則構造をもつ原子の位置を決定する, つまり原子座標

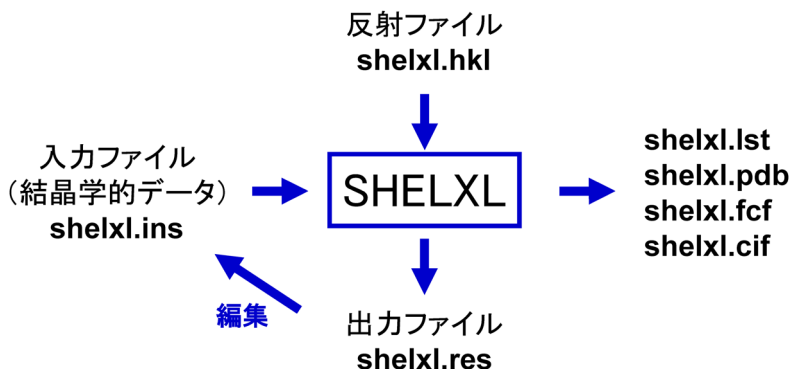


図4. SHELXLによる精密化の出力ファイル構成。

の精密化を行えば十分である。十分という意味は、たいのプログラムはそれ以上の精密化を実行することができないことからきている。

ところが、本来であれば、不規則構造の精密化には、それぞれの原子の位置（座標）と割合（占有率）を求めることが必要となる。SHELXLプログラムを用いれば、PART命令を使用して不規則構造を構成している原子や原子団を2つもしくはそれ以上のグループに分け、FVAR命令を使用してそれぞれの占有率も精密化することができ、不規則構造をもつ結晶の構造解析に威力を発揮する。

4.1. SHELX-97プログラムパッケージ

SHELXは位相決定や精密化のためのプログラムパッケージである。おもにSHELXSとSHELXLからなる。SHELXSは直接法とパターンソン法による位相決定プログラムのため、詳細は割愛する。SHELXL (SHELXH) が精密化のプログラムである。

SHELXLは、反射ファイルshelxl.hklと精密化入力ファイルshelxl.insの2つのファイルの情報をもとに精密化を実行し、その結果を、shelxl.resファイルとして出力する。さらに、得られた構造に修正を加えるためにshelxl.resファイルを編集し、再度shelxl.insの入力ファイルとして使用する。また、精密化実行後には、結果としてshelxl.lstなどのいくつかのファイルが出力される（図4）。

4.2. CrystalStructureでのSHELXLの使用

リガクの構造解析プログラムパッケージCrystalStructureでSHELXLを使用するためには、SHELXLがインストールされている必要がある。SHELXLがインストールされていると、[Tools]メニューの[Refinement tools]から、精密化プログラムとして[CRYSTALS]と[SHELXL]のいずれを使用するかを選択することができる（図5）。

ここで[SHELXL]を選択した場合、精密化を実行する際にSHELXL用のダイアログボックスが表示される（図6）。また、[Edit input file before SHELXL run]チェックボックスをオンにすると、精密化実行前にSHELXL

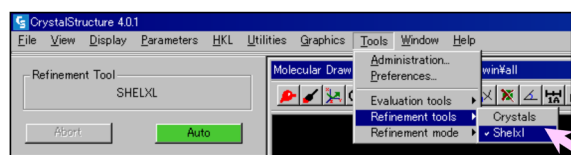


図5. CrystalStructure上での精密化プログラムSHELXLの選択。

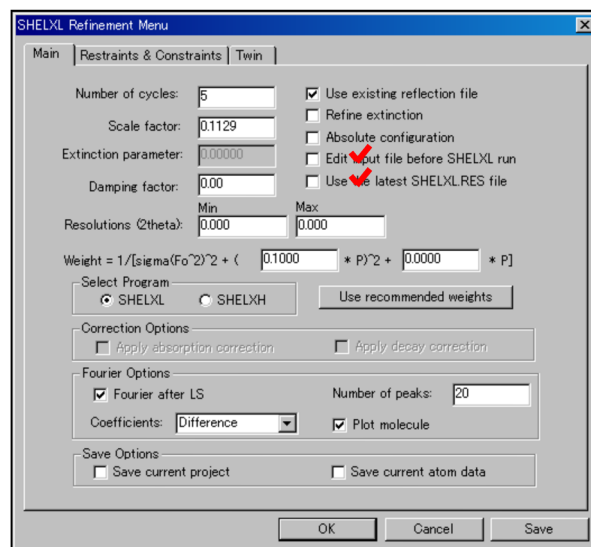


図6. SHELXL用ダイアログボックス。

の入力ファイルであるshelxl.insファイルがテキストエディタで開かれ、任意に編集することができる。前回の精密化の結果を参照する場合には、[Use the latest SHELXL.RES file]チェックボックスをオンにする。複雑な不規則構造を解析する場合には、これら2つのチェックボックスをオンにして、適宜入力ファイルを編集することになる。

4.3. SHELXLの命令を使用した不規則構造の精密化

4.3.1. グループ分け (PART)

不規則構造が見られる場合、まずはPART命令を使用したグループ分けを行う必要がある。「PART n」は、命令以下の原子はn番目の不規則構造に属することを意味する。他のPART番号に属する原子とは結合をつくらず、n=0で命令が終了する。対称要素上に原子

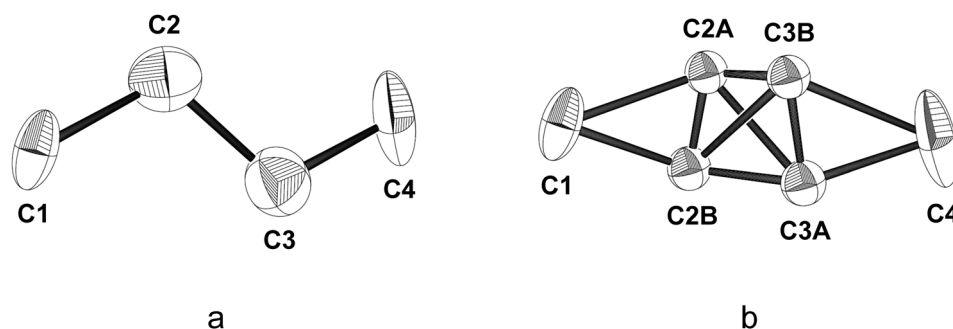


図7. 不規則構造の精密化.

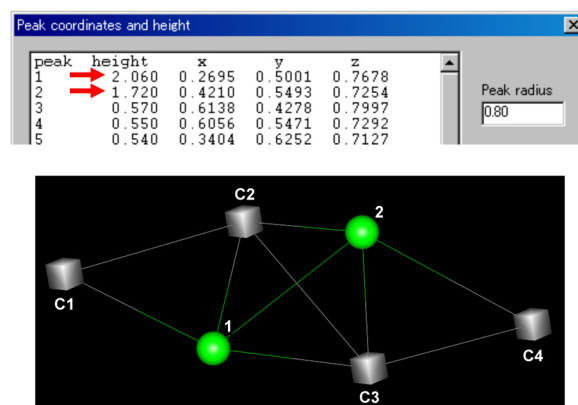


図8. 構造型不規則構造の判断 (電子密度の残さ).

Count	Atom	Atomic#	x	y	z	Occ	Beq	Refined	Mul
13	C1	6	0.4453	0.4294	0.7814	1.0000	2.829	Aniso	1
14	C2	6	0.4486	0.5233	0.7600	1.0000	3.620	Aniso	1
15	C3	6	0.2114	0.5454	0.7299	1.0000	3.676	Aniso	1
16	C4	6	0.2028	0.6357	0.7139	1.0000	4.384	Aniso	1
17	C5	6	0.3532	0.7347	0.6524	1.0000	1.898	Aniso	1

図9. 構造型不規則構造の判断 (温度因子).

がある場合は, n を-1や-2などの負の番号にする. 負の番号にすると, 対称操作で発生する原子および他のPART番号に属する原子との結合は除外される.

では, 図7 (a) に示したC1からC4の炭素鎖が, 図7 (b) に示すような不規則構造をとる場合の解析例を見ていこう.

構造型の不規則構造である可能性は, まず電子密度の残さから判断する. [Utilities]メニューの[List Peaks]を選択すると[Peak coordinates and height]ダイアログボックスが表示される(図8). 赤矢印で示した2つの電子密度ピークが, 他に比べて極端に大きいことがわかる. また, [Utilities]メニューの[List atoms]を選択すると, [Atom list]ダイアログボックスが表示される(図9). 温度因子Beqを見ると, C2とC3の炭素原子の温度因子が, 周りの原子に比べて大きいことがわかる. したがって, C2とC3が不規則構造をとるものとして解析する必要があるであろう.

実際の shelxl.ins ファイルへのPART命令の入力例を

図10に示す. 例題の場合, C2とC3の名前をそれぞれC2AとC3Aに変更し, PART 1のグループとし, 電子密度ピークQ1とQ2をそれぞれC2BとC3Bとし, PART 2のグループとしている. PART 1の命令の直下にあるC2AとC3A, PART 2の命令の直下にあるC2BとC3Bが同じグループに属し, PART 0でグループ分けが終了することを意味している.

また, 占有率はsite of occupancy (sof) と呼ばれる左から6つ目のカラムで指定する. 原子が特殊位置にない通常の場合は, sofの値は「11.0」になっているが, 不規則構造の場合は11.0を10.5に変更する. 占有率の値はCrystalStructureのGUI上からも変更することができる. 11.0の「1.0」は占有率1を, 10.5の「0.5」は占有率が半分の0.5であることを示している.

PART命令を用い, 不規則構造を考慮して精密化を実行した結果, 極端に大きな電子密度の残さはなくなった(図11). ただし, PART 1とPART 2の原子の温度因子の差が大きいため, 半分ずつの占有率で存在

```

( . . . )
C1 1 0.443763 0.429210 0.781702 11.00000 0.05127 0.02933 =
    0.02096 -0.00479 -0.00985 0.01810
PART 1
C2A 1 0.448646 0.523293 0.760039 10.50000 0.00634
C3A 1 0.211417 0.545348 0.729897 10.50000 0.00896
PART 2
C2B 1 0.2695 0.5001 0.7678 10.50000 0.04580
C3B 1 0.4210 0.5493 0.7254 10.50000 0.04436
PART 0
C4 1 0.204090 0.635347 0.714014 11.00000 0.12055 0.02533 =
    0.02431 0.01054 -0.01068 -0.00434
( . . . )

```

図10. shelxl.ins ファイルへのPART命令の入力例.

Peak coordinates and height					
peak	height	x	y	z	
1	0.490	0.3345	0.6264	0.7118	
2	0.430	0.5913	0.4241	0.8021	
3	0.400	0.2273	0.6708	0.7432	
4	0.400	0.3188	0.4176	0.8075	
5	0.390	0.1228	0.5314	0.7434	

図11. PART命令を使用したグループ分けの結果 (電子密度の残さ).

Atom list									
Count	Atom	Atomic#	x	y	z	Occ	Beq	Refined	Mul
13	C1	6	0.4438	0.4292	0.7817	1.0000	2.673	Aniso	1
14	C2A	6	0.4514	0.5250	0.7598	0.5000	0.501	Iso	1
15	C2B	6	0.2774	0.5021	0.7674	0.5000	3.616	Iso	1
16	C3A	6	0.2097	0.5442	0.7305	0.5000	0.707	Iso	1
17	C3B	6	0.4247	0.5507	0.7281	0.5000	3.503	Iso	1
18	C4	6	0.2041	0.6353	0.7140	1.0000	4.479	Aniso	1
19	C5	6	0.3513	0.7350	0.6526	1.0000	1.888	Aniso	1

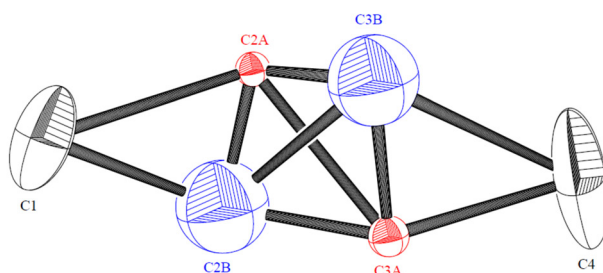


図12. PART命令を使用したグループ分けの結果 (温度因子).

するわけではないようである (図12). このような場合, 適当に占有率を変えて精密化を実行し, 得られた温度因子を見ながらちょうどよい占有率になるようにするのも1つの方法であるが, SHELXLプログラムを用いると占有率も精密化することができる.

4.3.2. free variables (FVAR)

占有率の精密化にはfree variable (FVAR) を使用する. FVAR命令の1番目のパラメーターは常に全体のスケール因子 (overall scale factor) であるため, 2番目以降を占有率のパラメーターとして使用することになる. このとき, 0から1の間で初期値を指定する. この値が, 指定したPART番号に属する原子の占有率として精密化される. 対応する原子の占有率は [1-(指定したfree variableの値)] となる. マイナードメインの占有率が15%程度以下であれば, 電子密度に対する寄与はほとんどないため, 不規則構造は考慮しなく

てかまわない. ただし, 原子番号の大きい金属原子が含まれるなど, 場合によっては15%程度でも電子密度に対する寄与が大きくなることがあり, 不規則構造を考慮した解析が必要となることもある.

図13に入力例を示す. FVARと書かれた行の1つ目のパラメーターは, 全体のスケール因子が入力されている. 2番目のFVARに占有率の初期値として0.6程度の値を入力する. 続いて, PART1に属する原子のsofを11.0あるいは10.5から21.0に変更する. PART2に属する原子のsofは-21.0に変更する. PART1のsof「21.0」は, 10の位がfree variableの番号, 1の位が重みを表している. つまり, 2番目のfree variable「0.6」の1倍の占有率であることを意味している. また, PART2のsof「-21.0」は, [1-(2番目のfree variableの値)], つまり初期値は1-0.6で「0.4」, その1倍の占有率ということになる. 精密化を実行すると, PART1

```

FVAR      7.00571    0.6
( . . . )
C1  1  0.443763  0.429210  0.781702  11.00000  0.05127  0.02933 =
      0.02096  -0.00479  -0.00985  0.01810
PART 1
C2A  1  0.451376  0.524978  0.759837  21.00000  0.00634
C3A  1  0.209660  0.544225  0.730452  21.00000  0.00896
PART 2
C2B  1  0.277380  0.502052  0.767447  -21.00000  0.04580
C3B  1  0.424709  0.550687  0.728097  -21.00000  0.04436
PART 0
C4  1  0.204090  0.635347  0.714014  11.00000  0.12055  0.02533 =
      0.02431  0.01054  -0.01068  -0.00434
( . . . )

```

図13. shelxl.ins ファイルへのFVAR 命令の入力例 (1).

```

FVAR      7.00571    0.6
( . . . )
C1  1  0.443763  0.429210  0.781702  11.00000  0.05127  0.02933 =
      0.02096  -0.00479  -0.00985  0.01810
PART 1  21.0
C2A  1  0.451376  0.524978  0.759837  10.50000  0.00634
C3A  1  0.209660  0.544225  0.730452  10.50000  0.00896
PART 2 -21.0
C2B  1  0.277380  0.502052  0.767447  10.50000  0.04580
C3B  1  0.424709  0.550687  0.728097  10.50000  0.04436
PART 0
C4  1  0.204090  0.635347  0.714014  11.00000  0.12055  0.02533 =
      0.02431  0.01054  -0.01068  -0.00434
( . . . )

```

図14. shelxl.ins ファイルへのFVAR 命令の入力例 (2).

Count	Atom	Atomic#	x	y	z	Occ	Beq	Refined	Mul
13	C1	6	0.4443	0.4293	0.7816	1.0000	2.681	Aniso	1
14	C2A	6	0.4503	0.5248	0.7597	0.6497	1.623	Iso	1
15	C2B	6	0.2754	0.5011	0.7678	0.3503	1.681	Iso	1
16	C3A	6	0.2097	0.5444	0.7304	0.6497	1.827	Iso	1
17	C3B	6	0.4223	0.5512	0.7272	0.3503	1.686	Iso	1
18	C4	6	0.2041	0.6354	0.7140	1.0000	4.513	Aniso	1
19	C5	6	0.3515	0.7350	0.6526	1.0000	1.891	Aniso	1

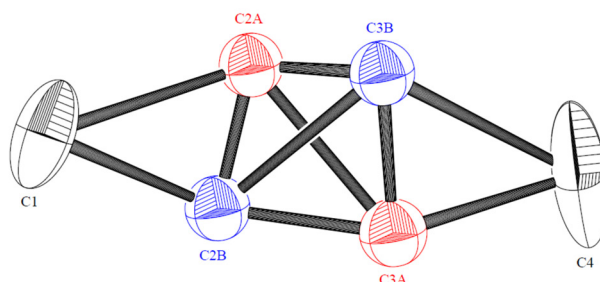


図15. 不規則構造として精密化した結果.

と PART 2 の占有率の和が「1」になるように free variable が精密化される。

今回の例では、原子が一般位置に存在するため 21.0 もしくは -21.0 としたが、特殊位置にある原子の場合は、たとえば 2 回軸上や対称中心にある場合は占有率が 0.5、4 回軸上にある場合は占有率が 0.25 となるため、sof の値はそれぞれ 20.5 もしくは 20.25 に変更する必要がある。

なお、sof の値は、PART 命令の後ろに入れても優先的に採用され、PART に属する原子の sof が自動的に書き換えられる (図14)。

占有率を精密化した結果、図15のようになった。PART 1 のグループの占有率は約 0.65、PART 2 のグループの占有率は約 0.35 となっている。温度因子に著しい差はなくなった。

```
(. . .)
0.0568 0.0366 0.0223 C14
0.5526 0.0468 0.0288 C15 may be split into 0.1299 0.0969 0.5045 and 0.1043 0.0616 0.5033
0.0454 0.0301 0.0226 C16
(. . .)
```

図16. 異方性温度因子パラメーターに著しい異方性が見られる場合の shelxl.lst ファイルの出力例.

5. 不規則構造の発見

さて、構造型不規則構造はどのように発見したらよいのだろうか. 差フーリエマップに2つの電子密度ピークが見られるのが理想的であるが、実際にはそうはいかないことも多い.

SHELXL プログラムでは、異方性温度因子パラメーターに著しい異方性が見られる場合、shelxl.lst ファイルに2つのサイトの候補が出力される (図16). ただし、2つのサイト間が離れていて、1つの熱振動パラメーターで2つのドメインの異方性温度因子を表現できないような場合は、「may be split into」のメッセージは出力されない. CrystalStructure では、原子を右クリックして表示される「Split atom」の機能を用いると、自動的に原子を2つに分けることができる.

あるいは、場合によっては占有率を小さくする必要があるかもしれないが、不規則構造の一方のドメインに原子を置くと、もう一方のドメインに相当する電子密度ピークが現れることがある. この場合は、shelxl.res ファイルの Q の大きさ、あるいは CrystalStructure のピークリストを確認する. また、剛体モデルを考えると、それらしい分子の形が見えてくることがある.

6. 特殊位置での不規則構造

続いて、分子が特殊位置に存在する場合である. 分子が取り得る対称以上の対称要素をもつ空間群の特殊位置に分子が存在する場合は、この対称要素をもたない対称性の低い空間群に変更する. あるいは、不規則構造として扱う. 一般的には後者をおすすめする. この場合、負の PART 命令を使用することになる.

2回軸上にある安息香酸を例に見てみよう (図17 (a)). このような電子密度ピークが見られる場合、2回軸の周辺にある電子密度ピークにそのまま原子を置くと、対称操作で関係づけられる原子を表示した際、化学的に異常な構造になってしまう (図17 (b)).

この例の場合は、図18に示すように、水色とピンク色の2つの安息香酸として解析する必要がある. SHELXL の入力ファイルは図19のようになる. PART 番号は「-1」とし、sofは「10.5」としている. 分子が3回軸上、あるいは4回軸上にある場合、sofはそれぞれ「10.333」もしくは「10.25」に変更する.

7. 複数の部位に見られる不規則構造

一般的な構造型不規則構造の例を見てきたが、場合

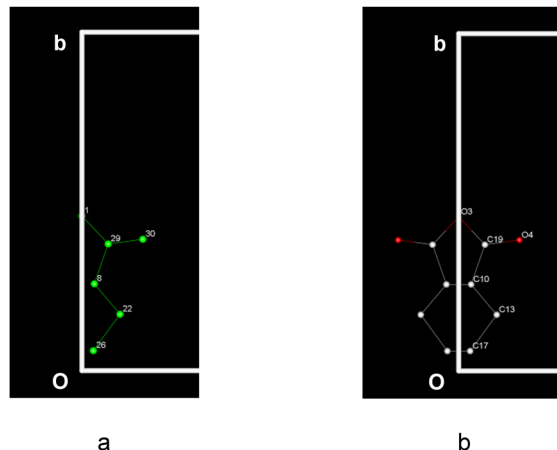


図17. 2回軸上にある安息香酸. 電子密度ピーク (a) と対称操作で関係づけられる原子を表示した結果 (b).

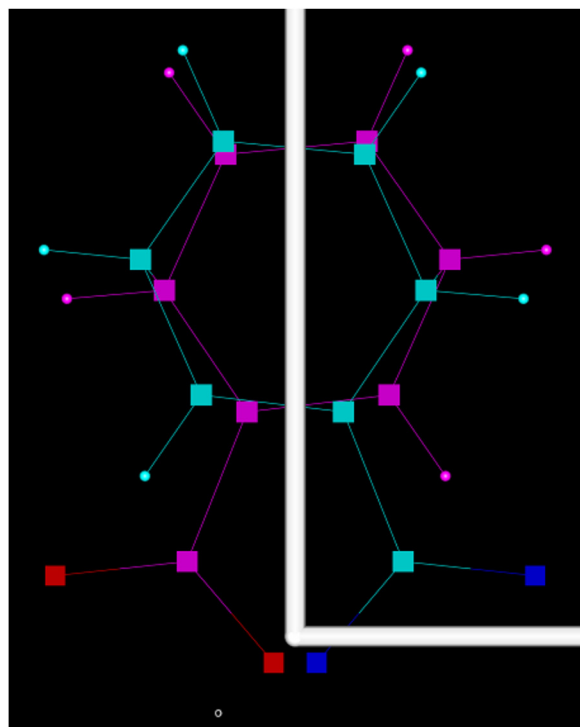


図18. 2回軸上にある安息香酸の解析.

によっては、複数の部位に不規則構造が存在する結晶に遭遇することもあるだろう. その場合は、まず、1つの不規則構造部位に1つの free variable を割り当てる. すなわち、sofは21.0と-21.0, 31.0と-31.0, 41.0と-41.0のようになる. 次に、それぞれの不規則構造部位では、PART 1, PART 2としてグループ分けをする. できれば複数の不規則構造は扱いたくないもので

あるが、free variableは最大99個まで設定することができるため、SHELXLでは98か所の不規則構造に対応することができる。

8. Restraints, Constraints

不規則構造を扱う場合、精密化すべきパラメーターの数が著しく増えてしまうため、束縛により反射数とパラメーターの比を増やさないようにする必要が出てくる場合がある。緩い束縛はRestraintsと呼ばれ、化学的、物理学的知見から、構造に制限を加えるものである。たとえば、芳香族環は平面構造であることやtert-ブチルの3つのメチル基は等しいことはわかっているため、構造が崩れてしまうような場合には構造に関する束縛をかける。

Restraintsは、パラメーターの数は減らないが、構造に関する正しい情報を追加することができ、間接的に反射数とパラメーターの比に影響する。Constraintsは精密化すべきパラメーターの数が減る。

8.1. 構造に関する Restraints

DFIX, DANGは結合距離に関する束縛である。距離を任意の値で指定する。たとえば、「DFIX 1.54 0.02 C1 C2」と入力した場合、C1とC2の結合距離を $\sigma=0.02$ で1.54 Åに束縛することを意味している。重みは $1/\sigma^2$ となり、 σ の値を小さくすると重みが大きくなり、束縛の影響が大きくなる。

SADIも結合距離に関する束縛である。指定した原子間の結合距離を等しくする。「SADI C1 C2 C3 C4」と入力した場合、C1とC2、C3とC4の結合距離を等しくすることを意味している。

FLATは原子を同一平面上に置く束縛である。芳香族環の平面構造などに使用する。図20のような場合、C1, C2, C3と順番に指定したくなるが、互いに離れた原子の順に「FLAT C1 C3 C5 C2 C4 C6」のように指定すると、束縛の効果がより高くなるようである。

SAMEはSADIと同様に結合距離に関する束縛である。化学的構造が同じ分子や部位が存在する場合に使用し、2つのドメイン間で自動的に1,2-, 1,3-結合距離

```
(. . .)
PART -1
O1  4  -0.089341  0.046171  0.011297  10.50000  0.08714
O2  4  -0.009078  -0.020421  0.002352  10.50000  0.14423
C7  1  -0.039769  0.057042  0.005475  10.50000  0.08811
C1  1  -0.017741  0.170276  0.002502  10.50000  0.12856
C2  1  -0.050917  0.260096  0.004182  10.50000  0.15350
C3  1  -0.029728  0.365710  0.000699  10.50000  0.09516
C4  1   0.022853  0.378377  -0.005421  10.50000  0.10471
C5  1   0.056396  0.291310  -0.008301  10.50000  0.15669
C6  1   0.035165  0.185819  -0.005368  10.50000  0.14498
PART 0
(. . .)
```

図19. 2回軸上にある安息香酸の解析における shelxl.ins ファイルの入力例。

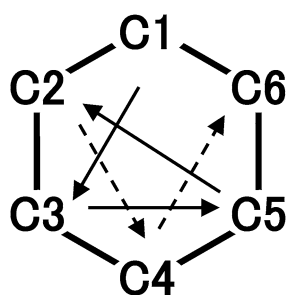


図20. 芳香族環の FLAT 命令。

```
FVAR . . . . 0.6
(. . .)
PART 1
SAME O1B C1B C2B C3B C4B
SAME O1A C4A C3A C2A C1A
O1A  4  . . . . . 21.000
C1A  1  . . . . . 21.000
C2A  1  . . . . . 21.000
C3A  1  . . . . . 21.000
C4A  1  . . . . . 21.000
PART 2
O1B  4  . . . . . -21.000
C1B  1  . . . . . -21.000
C2B  1  . . . . . -21.000
C3B  1  . . . . . -21.000
C4B  1  . . . . . -21.000
PART 0
```

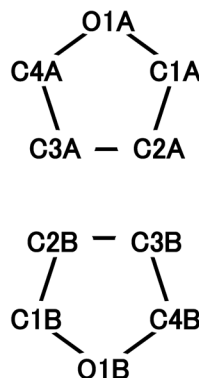


図21. shelxl.ins ファイルへの SAME 命令の入力例。

に関するSADI命令を発生する。図21には、O1AからC4AとO1BからC4BのTHFが不規則構造をとる場合の入力例を示している。

SAMEはSADIに書き換えることができるが、図21のSAME命令をSADI命令にすると非常に多くの命令を入力しなければならない（図22（a））。なお、原子のリストに並んでいる原子であれば、すべての原子名を入力せずに大なり（>）あるいは小なり（<）の記号で表すこともできる（図22（b））。

8.2. 温度因子に関する Restraints

DELU, SIMU, ISORは温度因子に関する Restraints である。DELUは、剛体結合とみなし、結合方向成分の温度因子が同じになるように束縛する。SIMUは、原子間距離が指定した値以下の原子の異方性温度因子が類似するように束縛する。DELU命令と一緒に使用されることが多い。ISORは、温度因子が近似的に等方性になるように束縛する。温度因子がNon-positive definite (NPD) になる場合にも効果がある。

```
SADI O1A C1A O1A C4A O1B C1B O1B C4B
SADI C1A C2A C3A C4A C1B C2B C3B C4B
SADI C2A C3A C2B C3B
SADI O1A C2A O1A C3A O1B C2B O1B C3B
SADI C1A C3A C2A C4A C1B C3B C1B C4B
SADI C1A C4A C1B C4B
```

a

```
SAME O1B > C4B
SAME O1A C4A < C1A
```

b

図22. SADI命令での入力例（a）と記号を使用したSAME命令の入力例（b）。

```
(. . .)
PART 1
C2A 1 0.448646 0.523293 0.760039 21.00000 0.00634
AFIX 23
H2A 2 0 0 0 21.00000 -1.200
H2B 2 0 0 0 21.00000 -1.200
AFIX 0
PART 2
C2B 1 0.2695 0.5001 0.7678 -21.00000 0.04580
AFIX 23
H2C 2 0 0 0 -21.00000 -1.200
H2D 2 0 0 0 -21.00000 -1.200
AFIX 0
PART 0
(. . .)
```

図24. shelxl.ins ファイルへのSUMP命令の入力例。

8.3. その他の Restraints

その他の Restraints として SUMP がある。SUMP は free variable の合計値を任意の値に束縛する際に使用する。たとえば、3つ以上のドメインからなる不規則構造の場合、通常、占有率の和は1になるようにしなければならない。手順として、それぞれのドメインを PART 1, PART 2, PART 3 に分け、それぞれのドメインに free variable を割り当てる。各グループに属する原子の sof を 21.0, 31.0, 41.0 に変更し、図23のように、SUMP 命令で和が1になるように束縛する。SUMP の後ろに占有率の和、 σ 、重みと free variable の番号が続く。

8.4. Constraints

最後に Constraints である。EXYZ は原子の座標を等しくする束縛であり、置換型不規則構造に使用する。EADP は原子の温度因子を等しくする束縛である。EXYZ と一緒に使用することが多い。

AFIX は剛体モデルに関する束縛である。AFIX 66 は命令以下6つの非水素原子で六員環、AFIX 56 は命令以下の5つの非水素原子で五員環の剛体モデルをつくる。また、幾何学的な位置に水素原子を計算で発生させる場合にも AFIX 命令を使用する。AFIX 23 命令は $-\text{CH}_2$ の、AFIX 33 命令は $-\text{CH}_3$ の水素原子を発生させる。AFIX 137 は AFIX 33 と同様に $-\text{CH}_3$ の水素原子を発生させるが、炭素原子の周りで水素原子を回転させ、電子密度にもっともよく当てはまる位置に $-\text{CH}_3$ の座標が決定される。

図24に、不規則構造をとる C2A および C2B に、AFIX 23 命令を使用して $-\text{CH}_2$ の水素原子を発生させる場合の shelxl.ins ファイルへの入力例を示した。各

```
SUMP 1.0 0.001 1.0 2 1.0 3 1.0 4
```

↑ ↑ ↑ ↑
和 偏差 重み free variable No.

図23. shelxl.ins ファイルへの SUMP 命令の入力例。

原子の最後のカラムは温度因子に関するパラメーターであるが、水素原子の温度因子「-1.2」は、結合する親原子の温度因子の1.2倍になることを意味している。

9. おわりに

SHELXLの命令を駆使することにより、不規則構造を考慮した精密化を実行することができる。したがって、R値が下がらないとあきらめる前に、解析結果をよく見てみよう。得られている電子密度の残さや温度

因子の情報の中に、解決のヒントが隠されているかもしれない。ただし、温度因子の著しい異方性や電子密度の残さが、すべて不規則構造によるものとは限らない。不規則構造として解析を行う際には、化学的に妥当な説明が必要となることをお忘れなく。

参考文献

- (1) P. Müller: *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, (2006).