

キャピラリー高温アタッチメントを用いた粉末結晶構造解析

小中 尚*・佐々木 明登*

1. はじめに

結晶性固体の物理的および化学的性質は、その固体を構成する元素や、分子の構造だけでなく、分子のコンフォメーションや、原子、分子同士の配列、すなわち「結晶構造」に大きく依存する。単結晶X線構造解析は、結晶性物質の物性発現のメカニズムを理解するために必要な結晶構造を、高精度で明らかにするためのツールとして、多くの分野で利用されている。

近年、単結晶構造解析が困難な粉末状の結晶性物質について、粉末X線回折データから結晶構造を解析した例が増加している。その背景には、解析手法の進歩や、PCの高速化の他に、X線光学素子および検出器の進歩により、放射光施設ではなく、市販の粉末X線回折装置で、良質な回折データが得られるようになったことが挙げられる。

一方、外場により物性を变化させる物質はスイッチング素子やセンサー、メモリー材料などへの応用が期待できることから、大変興味を持たれている。このような外場応答性物質においても、その結晶構造の解明は、物性変化のメカニズムを理解する上で非常に重要となる。これまでに結晶性外場応答性物質について「外場応答前の」単結晶構造解析結果は非常に多く報告されている。しかしながら、相転移などが原因で起こる物性の変化は、単結晶状態の崩壊を伴うことが多く、「外場応答後の」結晶構造は、解明されていないことが多い。

外場応答性物質の「外場応答後の」結晶構造を、粉末X線回折データから解析することは、物性解明のために大変有意であり、また、新たな知見を得るために必須であると考えられる。これを実現するためには、外場を保ったまま測定する手段が必要となる。

「キャピラリー高温アタッチメント」は、粉末X線回折を測定するためのアタッチメントで、次の2つの特長を有する。

- ①加熱し、特定の温度で粉末X線回折を測定できる。熱による相転移後または結晶相変化後のデータを得ることが可能となる。
- ②ガラスキャピラリーに詰めた粉末試料を、回転させながら測定できる。粉末試料をガラス試料板などに詰めて測定した場合、選択配向により各回折線の強度比が変化することが多く、結晶構造解析は困難となる場合がある。キャピラリーに詰めた試料を回転させながら測定することで、選択配向は軽減されるため、結晶構造解析に適した良質なデータを得ることが可能となる。

加熱による構造変化を示す化合物に、 N,N -ジエチルエチレンジアミン (Et_2en) を配位子とする $\text{Ni}(\text{II})$ 錯体がある (図1)。この錯体は、アニオンを選択することにより、色変化を伴う水和・脱水転移や、結晶相転移によるサーモクロミズムを示すことが、1963年の論文発表⁽¹⁾以来知られており、これまでに多くの研究者によって詳細な解析が行われてきた⁽²⁾⁻⁽⁷⁾。しかしながら、構造変化後の結晶構造は、単結晶状態が保たれた場合のみ報告されているが⁽⁷⁾、ほとんどの錯体化合物で結晶構造は未解明のままである。

そこで本稿では、 $\text{Ni}(\text{II})$ - Et_2en 錯体の、 $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2]\text{Br}_2$ および $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2](\text{BF}_4)_2$ について、転移挙動を粉末X線結晶構造解析により解明することを目的として、キャピラリー高温アタッチメントを使用して結晶構造を解析した結果を報告する。

2. 測定および解析

全ての粉末X線回折データの測定は、全自動水平型

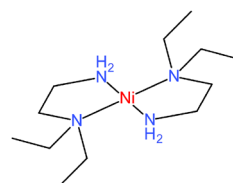


図1. $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2]^{2+}$ の構造。

*株式会社リガク X線機器事業部 XRDアプリケーションソフトウェア開発部

多目的X線回折装置SmartLabで測定した。

温度による結晶構造変化の概要を知り、粉末結晶構造解析のための測定温度を決定する目的で、X-ray DSCアタッチメントを用いた粉末X線回折測定を行った (図2)。X-ray DSCアタッチメントを使用する



図2. X-ray DSCアタッチメントを取り付けた粉末X線回折装置。

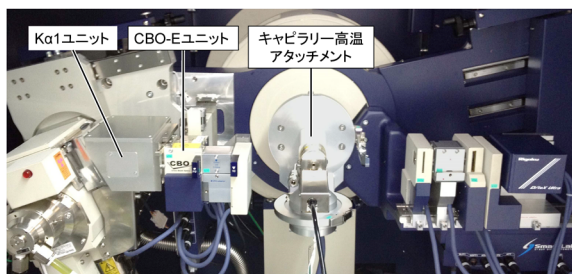


図3. キャピラリー高温アタッチメントを取り付けた粉末X線回折装置。

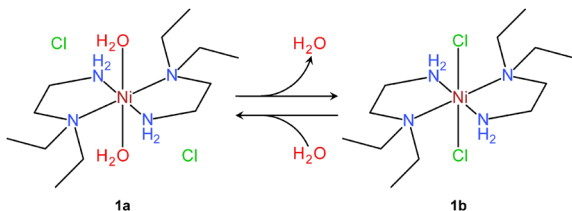


図4. 1aおよび2aの構造変化。

ことで、温度および湿度を調整しながら、DSC測定および粉末X線回折データを同時に測定できる。

結晶構造解析用の測定は、 $K\alpha_1$ ユニットでCu $K\alpha_1$ のみに単色化したX線を、CBO-Eユニットを用いて検出面で線集光させる、集光ビーム光学系⁽⁸⁾で行った。試料はガラスキャピラリーに充填し、キャピラリー高温アタッチメントにより、温度を調整して測定した (図3)。

粉末回折データからの結晶構造解析には、統合粉末X線解析ソフトウェアPDXL^{(9),(10)}を使用した。

3. $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ の脱水・水和転移

$[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (**1a**) の淡青色結晶は、図4に示した通り、加熱により、塩化物イオンがNi(II)に配位した淡緑色の $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2\text{Cl}_2]$ (**1b**) に脱水転移する⁽²⁾。1aの構造解析は既に報告されているが⁽¹¹⁾、脱水転移後の結晶構造は報告されていない。

加熱および加湿による1aのX線回折およびDSCの同時測定結果を図5に示す。1aは室温からの加熱により361 Kで吸熱反応を示し、1bと考えられる結晶相のX線回折パターンに変化した。反応前後において、1aおよび1b以外の結晶相やアモルファス相が観測されなかったことから、1aはcrystal-to-crystalで脱水転移を起こし、1bを生成することが明らかとなった。生成した1bを300 Kまで冷却し、300 Kにおける相対湿度を5%から70%に昇湿した結果、相対湿度25%で発熱を伴って回折パターンが変化した。最終的に1bの回折線は消滅し、1aと同じ回折パターンに戻ったことから、1bは水蒸気によって1aに変化することが明らかとなった。1bを経て得た結晶相を1a'とする。1bから1a'への変化中、 $2\theta = 10^\circ$ および 13° 付近にいずれ

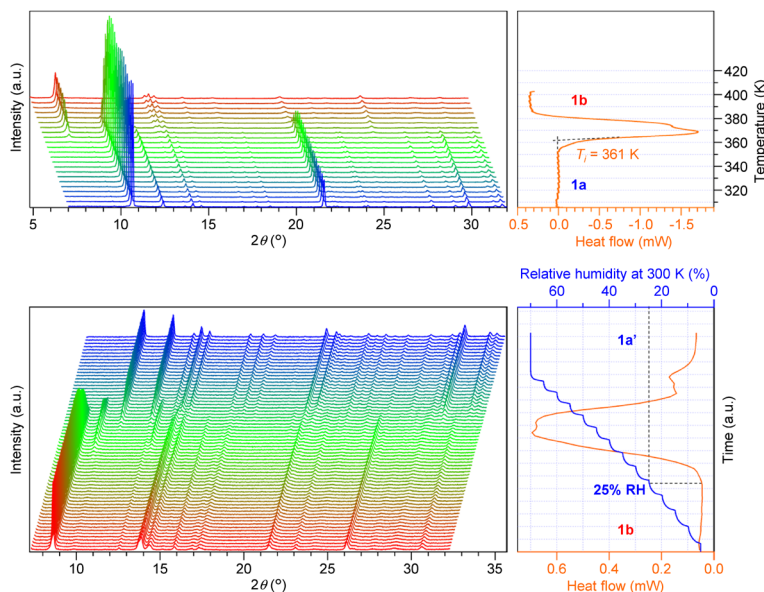


図5. 1aの加熱中 (上段) および1bの加湿中 (下段) のX線回折とDSC同時測定結果。

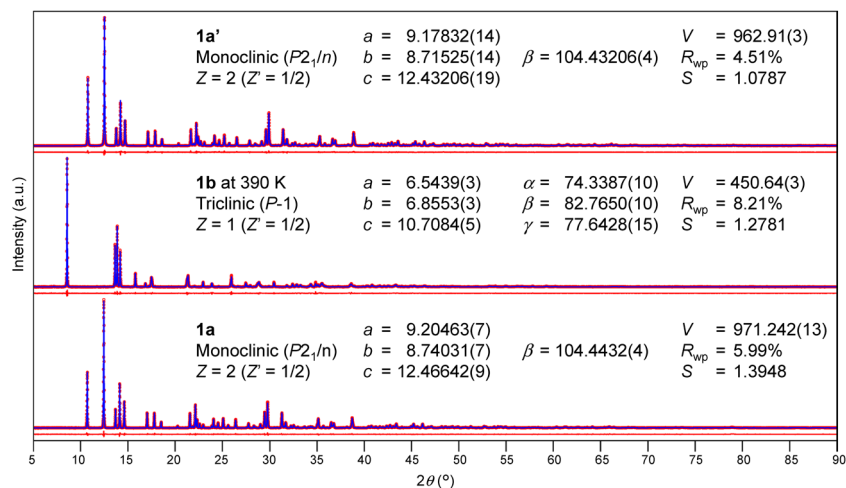


図6. 1a, 1bおよび1a'の湛線回折測定プロファイル, 計算プロファイルおよび決定した結晶格子のパラメーター.

の結晶相とも異なるピークが観測されたが, 構造解析には至らなかった.

次に1a, 1b, および1a'について, キャピラリー高温アタッチメントを用いて測定した粉末回折データからの結晶構造解析を行った. なお, 1bについては, 脱水による吸熱反応が完了した, 390 Kで測定を行った. 図6に, それぞれの測定データと計算データ, および, 測定データと計算データの差を示す残差プロットを示したが, いずれの解析結果でも残差が小さく, 良い一致を示していることが分かる. 構造既知の1aは, 空間群 $P2_1/n$ の単斜晶であるが, 1bは, $P-1$ の三斜晶になっていた. また, 1a'は元の1aと同じ格子定数, 空間群に戻ったことが確認できた.

粉末X線結晶構造解析で得られた結果を図7に示す. 1a中の水分子は, $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2]^{2+}$ 錯体の軸方向に配位している. 隣接する錯体分子間は, 遊離した塩化物イオンを介しての水素結合によってつながれ, 2次元シート構造を形成していた. ここで, Et_2en 配位子のアミノ基は, 水素結合の形成には関与していない. これを加熱脱水することによって得られた1bは, 塩化物イオンがNiに配位した構造となっていた. 配位子のアミノ基は, 隣接する錯体分子のクロリドとの間の水素結合により, 2次元シート構造を形成していた. また, 1bの Et_2en 分子の配座には, 図7下段右に示したようにディスオーダーがあった. 2種の配座は, それぞれ64.9%および35.1%の席占有率であった. 1bを水和させて得た1a'は, 1aと同じ結晶構造であることが確認できた.

4. $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2]\text{Br}_2$ の水和・脱水転移および構造相転移

$[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2]\text{Br}_2$ (2a) の橙色結晶は, 図8に示した通り, 加湿により水分子がNi(II)に配位した淡青色の $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$ (2b) に水和転移する⁽²⁾. 2aの構造解析は既に報告されているが⁽¹²⁾, 脱水転移後

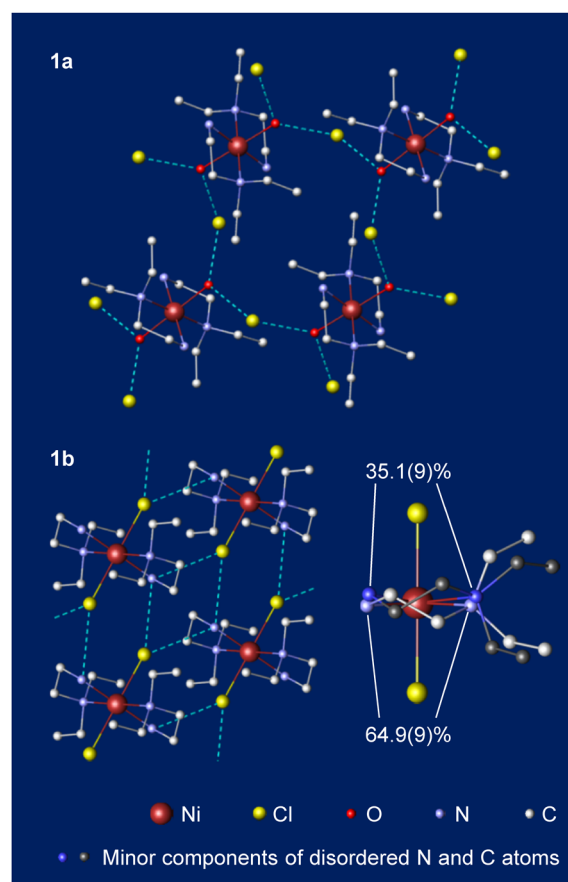


図7. 1aの結晶構造 (上段), 1bの結晶構造 (下段左) および 1bの Et_2en 分子のディスオーダー (下段右). 1bの結晶構造では, 見やすくするためにディスオーダーした Et_2en 分子は省略している.

の結晶構造は報告されていない.

加湿および加熱による2aのX線回折およびDSCの測定結果を図9に示す. 2aは300 Kにおける相対湿度を5%から70%に昇湿した結果, 相対湿度30%で発熱を伴って2bと考えられる回折パターンに変化した. 続いて, 2bを室温から加熱した結果, 344 Kで吸熱反応を示し, 2aとは異なる回折パターンを有する結晶

相**2c**が現れた。新たな結晶相**2c**は、さらなる加熱により、390–400 KでDSCチャートに大きな変化を伴わずに回折パターンを大きく変化させ、**2a**と同じパターンに戻った。このことから、**2c**が加熱により、構造相転移を起こすことを明らかにした。それぞれの反応前後において、**2a**、**2b**、**2c**および**2a'**以外の結晶相やアモルファス相が観測されなかったことから、この錯体について、crystal-to-crystalで水和、脱水転移および構造相転移を起こすことが明らかとなった。

次に**2a**、**2b**、**2c**および**2a'**について、先の報告と同様に、粉末回折データからの結晶構造解析を行った (図10)。測定は、室温 (**2a**, **2b**)、350 K (**2c**) および400 K (**2a'**) で行った。なお、**2b**を加熱、脱水させて**2c**を得る際に、約26%の**2c**が**2a'**に構造相転移していたが、**2a'**との混合物として、**2c**の構造解析に成功した。構造既知の**2a**は、空間群 $C2/c$ の単斜晶であるが、**2b**は、空間群が $P2_1/n$ に変化した。また、**2b**を加熱、脱水して得られた**2c**は、空間群を変えることなく構造相転移が起こっていた。さらに加熱して得た**2a'**は、加熱条件下での測定のため、格子が若干大きくなっているが、**2a**と類似した回折パターンで、元の空間群に戻ったことが確認できた。

粉末X線結晶構造解析で得られた結果を図11に示す。**2a**の Ni^{2+} は2分子の Et_2en が配位した平面4配位構

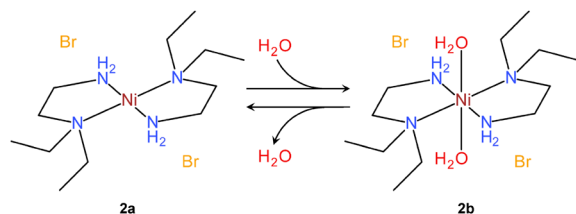


図8. **2a**および**2b**の構造変化。

造を形成しており、臭化物イオンは配位していなかった。隣接する錯体分子間は、2つの遊離した臭化物イオンを介しての水素結合によってつながれ、1次元鎖構造を形成していた。**2a**が、加湿によって水和転移した**2b**は、平面4配位の $\text{Ni-Et}_2\text{en}$ 錯体に、水分子が軸方向から配位した6配位八面体構造を形成していた。**2b**において、 Et_2en 配位子のアミノ基は水素結合に関与しておらず、水分子が臭化物イオンに水素結合した、**1a**と同様のパッキング構造であった。**2b**を脱水転移させて得た**2c**は、**2a**と同様の分子構造を形成していたが、その水素結合様式は大きく異なり、2次元シート構造であることが明らかとなった。また、**2a'**は、**2a**と同じ結晶構造であった。

5. $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2](\text{BF}_4)_2$ の構造相転移

室温で橙色の $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2](\text{BF}_4)_2$ (**3a**) は、図12に示す通り、加熱により急激に赤色に変化するサーモクロミズムを示す^{(1),(3)}。**3a**のサーモクロミズムについて、多くの研究者によって、詳細な挙動が明らかになりつつあるが、低温相の**3a**および高温相(**3b**)のいずれも、ある程度の大きさの単結晶が得られなかったために、結晶構造は未解明であった。

加熱および冷却による**3a**のX線回折およびDSCの同時測定結果を図13に示す。S. Hayamiらの報告⁽⁷⁾と同様に、昇温時および降温時にそれぞれ、376 K、374 Kに、吸熱、発熱反応が起こることを確認した。その際、**3a**または**3b**以外の結晶相やアモルファス相が観測されなかったことから、この反応がcrystal-to-crystalの構造相転移であることを確認した。

次に**3a**および**3b**についても、先の報告と同様に、粉末回折データからの結晶構造解析を行った (図14)。**3a**の回折パターンは、結晶構造既知の $[\text{Cu}$

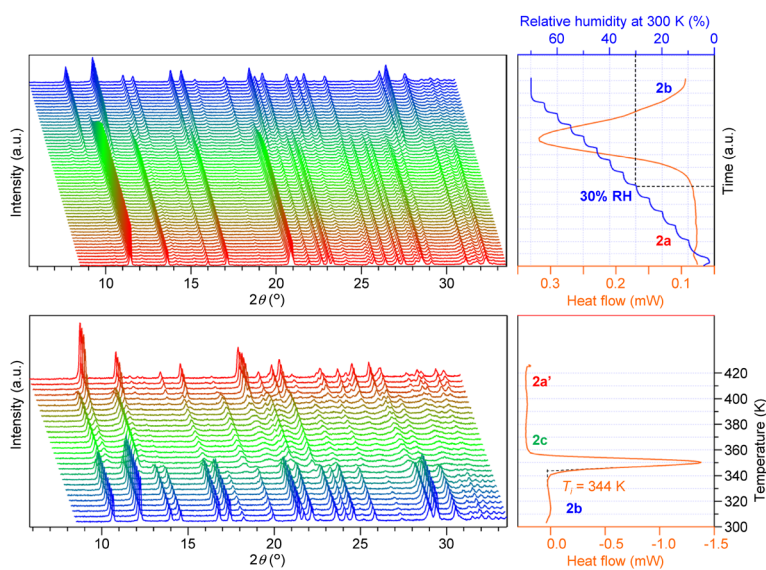


図9. **2a**の加湿中 (上段) および**2b**の加熱中 (下段) のX線回折とDSC同時測定結果。

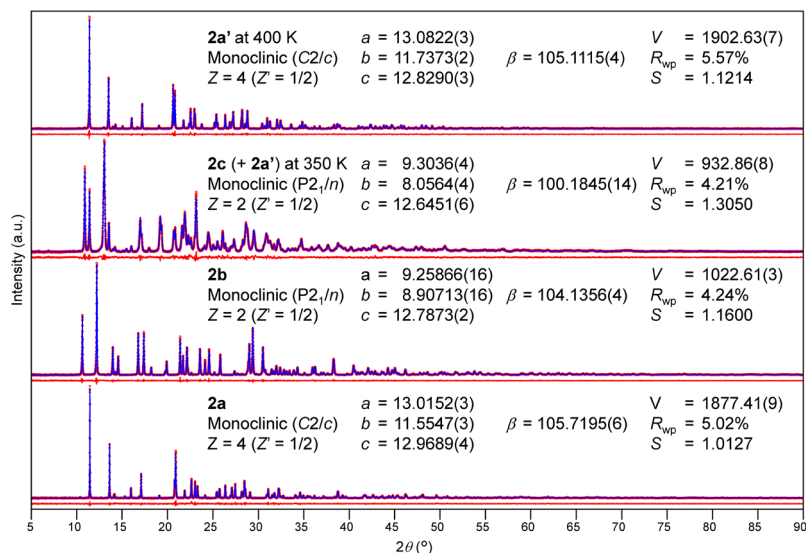


図10. 2a, 2b, 2cおよび2a'の湛線回折測定プロファイル, 計算プロファイルおよび決定した結晶格子のパラメーター.

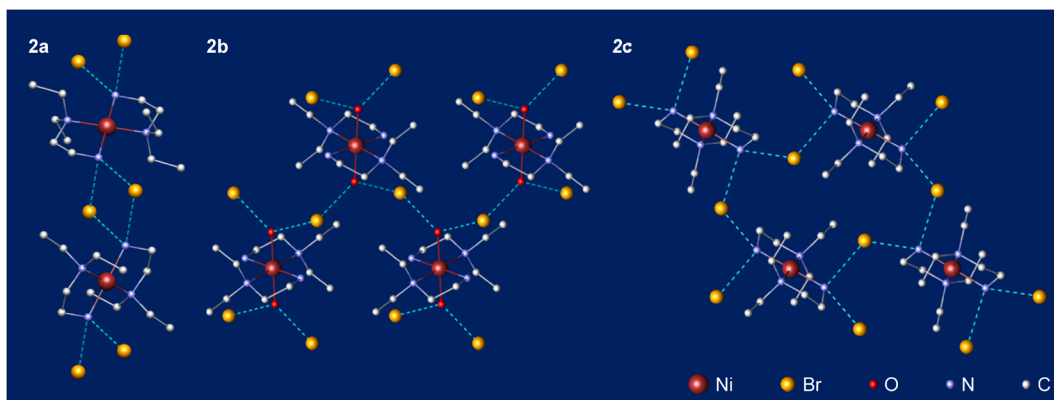


図11. 2a (左), 2b (中) および2c (右) の結晶構造.

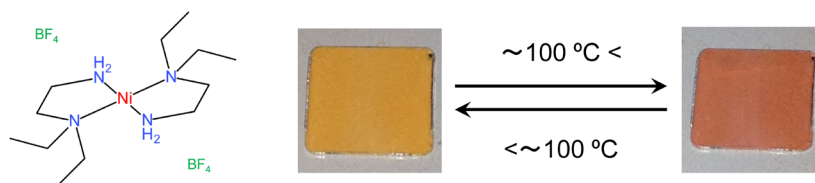


図12. 3aの構造 (左) とサーモクロミズム (右).

(Et₂en)₂(BF₄)₂⁽¹³⁾の回折パターンに類似していた. 3bの粉末回折データは, 400 Kに加熱しながらの測定で得られ, その解析結果から, 単位格子体積が1646 Å³の三方晶または六方晶であることが分かった.

3aの粉末X線結晶構造解析で得られた結果を図15に示す. 3aは, 空間群が $P-1$ の三斜晶で, Ni原子は対称中心上に位置していた. 錯体分子間は, 2分子のテトラフルオロボレートを経由して水素結合によって連結され, 1次元鎖構造を形成していた. この結晶構造は, [Ni(Et₂en)₂](ClO₄)₂⁽⁶⁾, [Cu(Et₂en)₂](ClO₄)₂^{(14),(15)}および[Cu(Et₂en)₂](BF₄)₂と同形であった.

3bの構造解析において, 回折パターンの消滅則か

ら考えられるいくつかの空間群候補で構造決定を試みた結果, 空間群 $R-3$ の三方晶として解析した場合に, 測定データとの良い一致を示した. 空間群 $R-3$ の非対称単位の体積は, 単位格子の体積の1/18である. 単位格子の体積は, 錯体分子で約3分子に相当するので, 非対称単位中には1/6の錯体分子が存在することになる.

固体²H NMR測定の結果より, 3b中のNiとEt₂enからなるキレート環は, δ 体- λ 体のパッキングを起こすことが報告されている⁽⁶⁾. そのため, 結晶構造解析の際も, δ 体と λ 体のディスオーダーが存在するとして構造決定および精密化を行った. その結果, Niは,

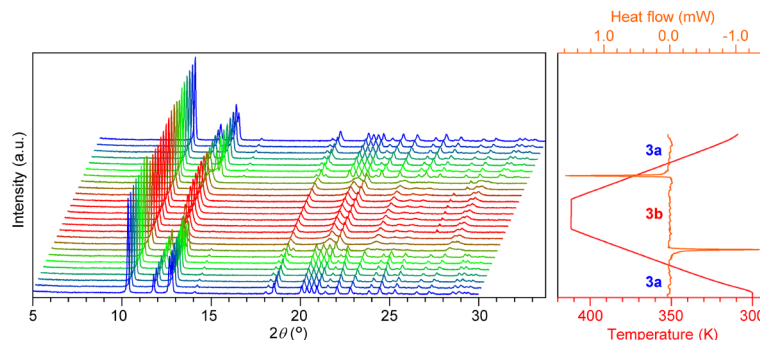


図13. 3aの加熱、冷却中のX線回折とDSC同時測定結果.

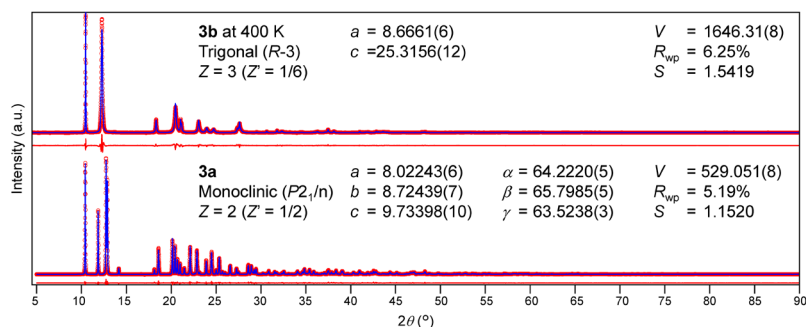


図14. 3aおよび3bのX線回折測定プロファイル, 計算プロファイルおよび決定した結晶格子のパラメーター.

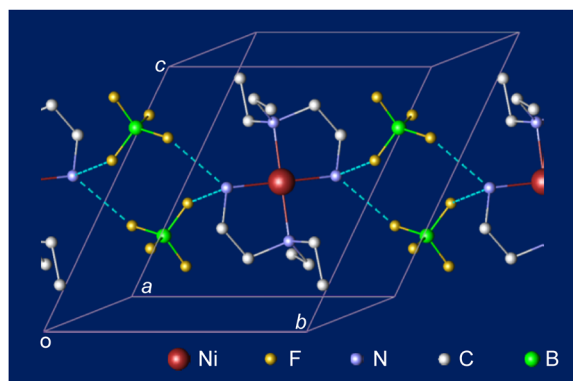


図15. 3aの結晶構造.

対称中心および3回回転軸上に位置しており, 分子の向きがランダムに3方向にランダムにパッキングされていることが明らかとなった (図16). テトラフルオロボレートは, $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{en})_2]^{2+}$ と同じ3回回転軸上に, 錯体分子を挟み込むように位置していた. Et_2en 配位子のアミノ基とテトラフルオロボレート間には, 水素結合があり, ab 面と平行な2次元シート構造を形成することを明らかにした (図17).

6. まとめ

粉末X線結晶構造解析は, ある程度の大きさの単結晶が得られない場合のみならず, 構造相転移などで, 単結晶状態を保持できない場合の結晶構造解析にも威力を発揮することを示した. また, キャピラリー高温アタッチメントを用いることで, 室温より高い温度を

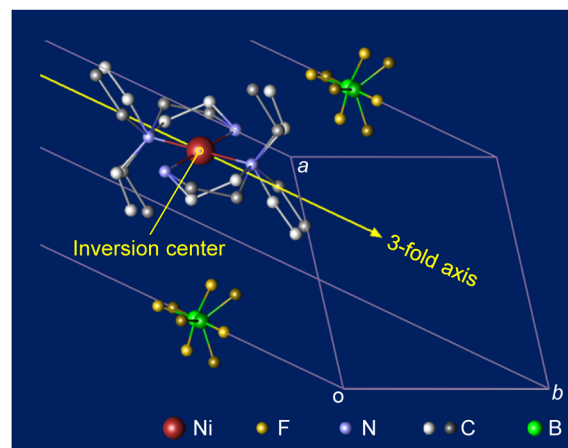
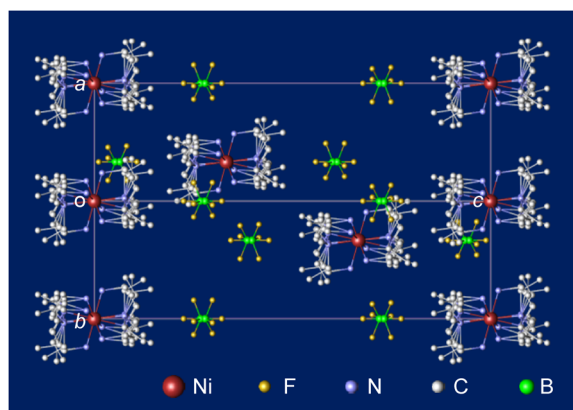


図16. 3b中の錯体分子の配座. 非対称単位の原子と対称中心により折り返された原子のみを表示している.

保ちながら, 構造解析可能な良質なデータが得られることを示した. このアタッチメントは, 加熱による結晶相変化後の構造解析に特に有効である.

また, X-ray DSC アタッチメントを使用して, 結晶構造変化の概要を把握することが, 今回の結晶構造解析で重要な役割を果たした. 特に, 2bから2cの結晶相転移について, これまでに報告された論文だけでは把握することができなかった. 2bを単に加熱, 脱水した後に測定するだけでは, 2a'に戻った試料を測定する可能性があるためである. これでは, 2cの結晶構造はもとより, 2cの存在も明らかにならなかったであろう.


 図17. **3b**の結晶構造.

以上のように、非常に強力なツールとなる、粉末X線構造解析であるが、他解析手法と同様に、万能ではないことも念頭に置く必要がある。**3b**の結晶構造解析の際に、複数の空間群で構造決定を試みたり、 ^2H NMRの解析結果を構造決定に使用したりしたように、試行錯誤や、粉末X線回折以外の測定と解析を要する場合がある。

しかしながら、得られる結果は、結晶構造解析による物性解明という点において、なくてはならないものである。今後、様々な条件での測定と解析が行われ、これまで未知であった結晶構造が解明されることで、構造と物性の関係がより深く理解されることが期待できる。

参考文献

- (1) D. M. L. Goodgame and L. M. Venanzi: *J. Chem. Soc.*, (1963), 616–627.
- (2) R. Tsuchiya, S. Joba, A. Uehara and E. Kyuno: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46** (1973), 1454–1456.
- (3) L. Fabbrizzi, M. Micheloni and P. Paoletti: *Inorg. Chem.*, **13** (1974), 3019–3021.
- (4) J. R. Ferraro, L. J. Basile, L. R. G-Ineguez, P. Paoletti and L. Fabbrizzi: *Inorg. Chem.*, **15** (1976), 2342–2345.
- (5) S. Mitra, G. De and N. R. Chaudhuri: *Thermochimica Acta*, **66** (1983), 187–195.
- (6) R. Ikeda, K. Kotani, H. Ohki, S. Ishimaru, K. Okamoto and A. Ghosh: *J. Mol. Struct.*, **345** (1995), 159–165.
- (7) S. Hayami, D. Urakami, S. Sato, Y. Kojima, K. Inoue and M. Ohba: *Chem. Lett.*, **38** (2009), 490–491.
- (8) 根津暁充: リガクジャーナル, **42** (2011), No. 1, 20–25.
- (9) リガクジャーナル, **40** (2009), No. 1, 36–40.
- (10) 佐々木明登, 姫田章宏, 小中 尚, 室山知宏: リガクジャーナル, **40** (2009), No. 2, 10–14.
- (11) Y. Ihara, Y. Satake, Y. Fujimoto, H. Senda, M. Suzuki and A. Uehara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64** (1991), 2349–2352.
- (12) S. J. Ferrara, J. T. Mague and J. P. Donahue: *Acta Cryst.*, **E67** (2011), m48–m49.
- (13) B. Narayanan and M. M. Bhadbhade: *J. Coord. Chem.*, **46** (1998), 115–123.
- (14) I. Grenthe, P. Paoletti, M. Sandström and S. Glikberg: *Inorg. Chem.*, **18** (1979), 2687–2692.
- (15) P. Naumov, K. Sakurai, T. Asaka, A. A. Belik, S. Adachi, J. Takahashi and S. Koshihara: *Inorg. Chem.*, **45** (2006), 5027–5033.