

単結晶X線構造解析

使用装置：Rigaku VariMax with Saturn ほか

分析計測分野では単結晶X線構造解析の依頼測定（受託測定）を受け付けています。良好な単結晶さえあれば、詳細な構造解析結果が得られます。

（平成25年2月現在、成功率32件/36件）
単結晶作成の相談も無料で行っております。

学外の方も
利用可能です！

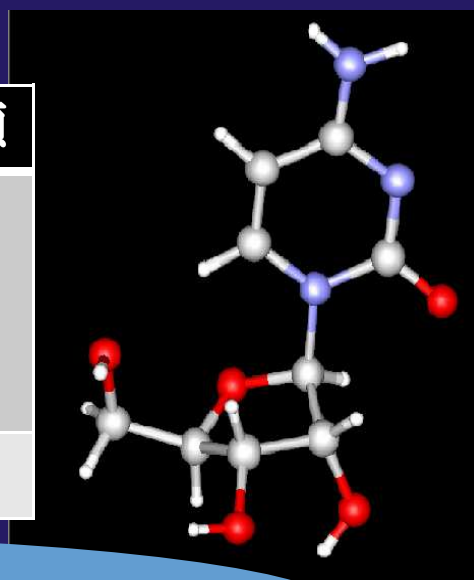
料金表

区分	料金（円/時間）
学内者自己測定	500
学内者依頼測定	2,000
学外者依頼測定	10,000（※）

※別途基本料金30,000円が必要です

平成24年度 利用実績

学部	研究室数	依頼数	平均金額
工学部	5	24	22,000円
理学部	2	9	
教育学部	1	2	
学外	1	1	80,000円

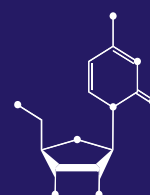


薬学・農学系の先生、お待ちしております！

岡山大学 自然生命科学研究支援センター
分析計測・極低温部門 分析計測分野

<http://kikibun1.kikibun.okayama-u.ac.jp/home.html>

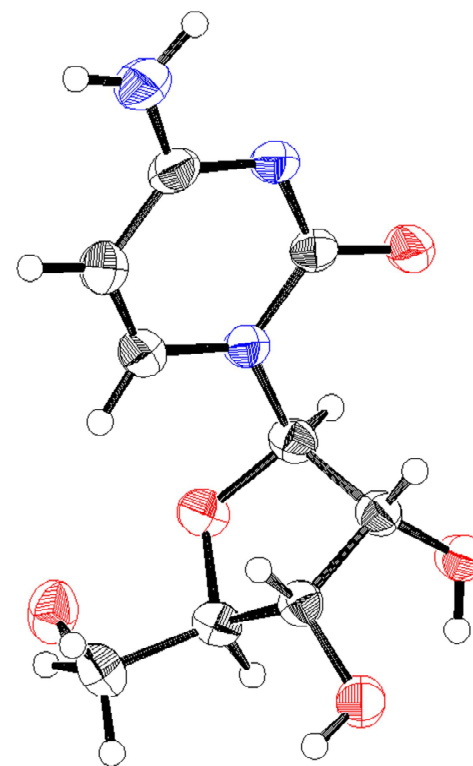
担当：太田弘道 086-251-8747 h-ota@okayama-u.ac.jp

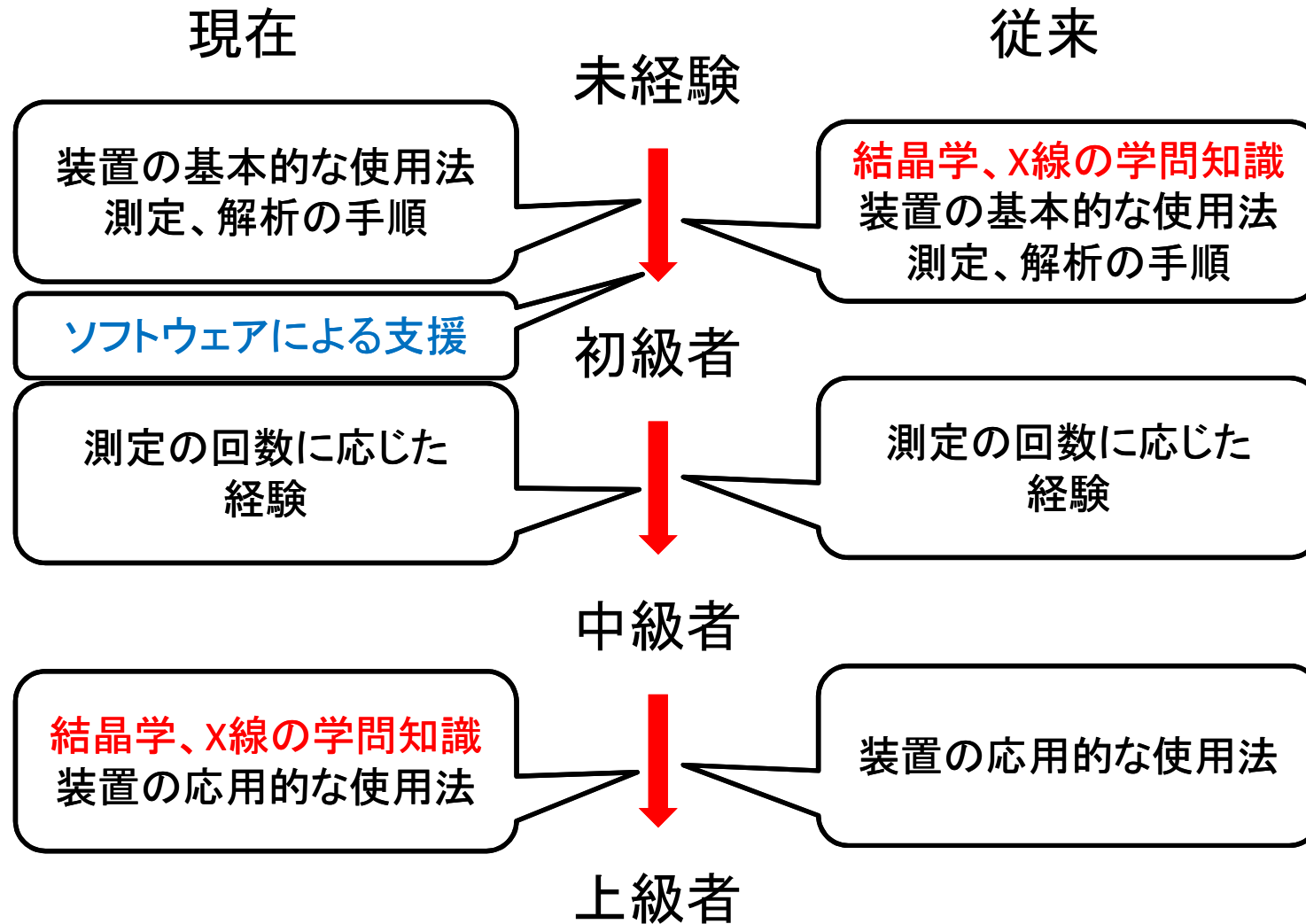


単結晶X線構造解析の概要

自然生命科学研究支援センター
分析計測分野
太田弘道

- 単結晶X線構造解析の概要
- 基礎となる学問
- 試料の準備(結晶作成)
- 測定～解析の流れ
- 得られたデータの解釈
- 測定を依頼する場合の注意





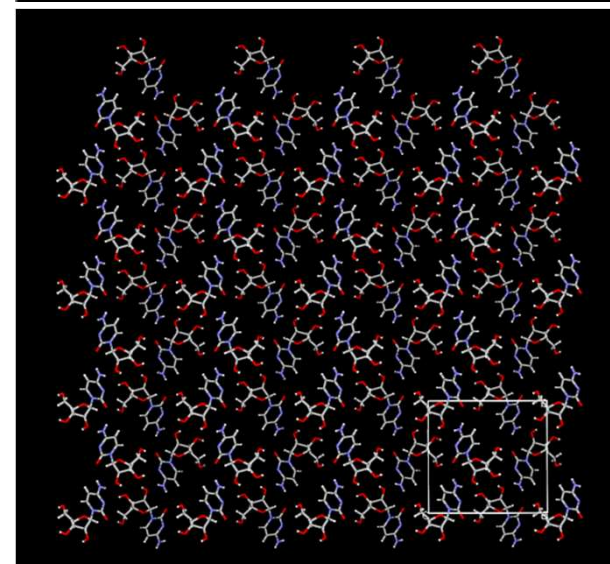
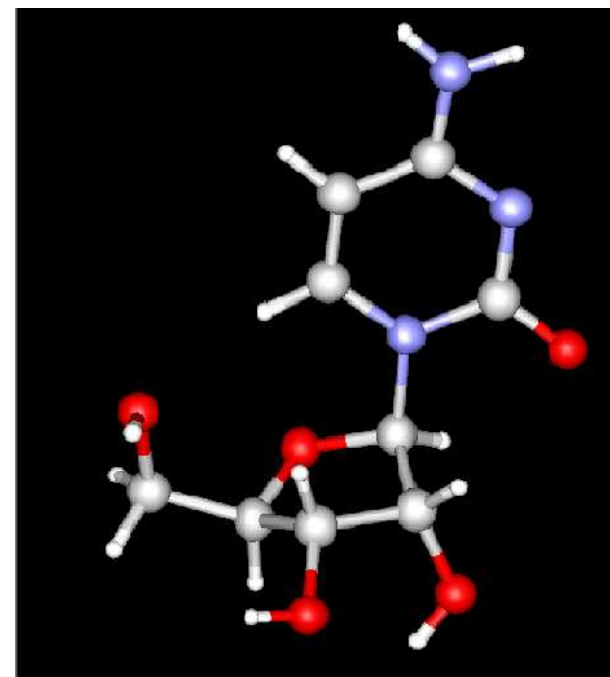
単結晶X線構造解析の概要～得られる情報

Lattice Parameters $a = 5.12390(9) \text{ \AA}$
 $b = 14.0060(3) \text{ \AA}$ $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$
 $c = 14.7889(3) \text{ \AA}$ $= 10^{-10} \text{ m}$
 $V = 1061.33(4) \text{ \AA}^3$

Space Group $P2_12_12_1$ (#19)

Table 1. Atomic coordinates and Biso/Beq

atom	x	y	z	Beq
O(1)	1.2652(2)	0.48605(7)	0.60055(6)	2.82(2)
O(2)	0.7101(3)	0.45414(7)	0.79141(6)	3.11(2)
O(3)	1.0299(3)	0.28578(7)	0.63000(7)	3.23(3)
O(4)	0.9385(3)	0.32503(8)	0.44791(7)	3.34(3)
O(5)	1.1392(3)	0.58253(8)	0.42506(8)	3.63(3)
N(6)	0.8805(3)	0.53731(8)	0.67443(8)	2.55(3)
N(7)	0.5469(3)	0.60250(8)	0.76653(8)	2.77(3)
N(8)	0.3700(4)	0.7471(1)	0.7333(1)	3.98(3)
C(9)	0.9719(3)	0.4026(1)	0.50790(9)	2.37(3)
C(10)	1.2502(3)	0.4397(1)	0.51300(9)	2.51(3)



単結晶X線構造解析の概要～得られる情報

Table 4. Bond lengths (Å)

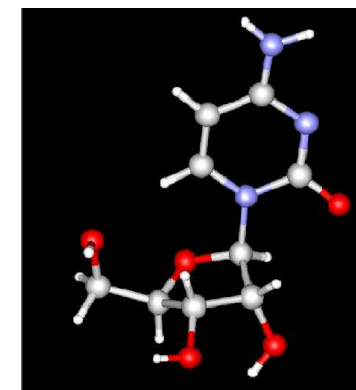
atom	atom	distance
O(1)	C(10)	1.4505(17)
O(1)	C(12)	1.4098(17)
O(2)	C(14)	1.2442(16)
O(3)	C(13)	1.4171(18)
O(4)	C(9)	1.4128(18)
O(5)	C(15)	1.417(2)
N(6)	C(12)	1.4901(19)
N(6)	C(14)	1.3874(19)
N(6)	C(16)	1.367(2)
N(7)	C(11)	1.3393(19)
.		
.		
.		

典型的な値

C(sp³)—C(sp³): 1.53 Å
C(sp²)=C(sp²): 1.32 Å

Table 6. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle
C(10)	O(1)	C(12)	110.12(11)
C(12)	N(6)	C(14)	117.68(11)
C(12)	N(6)	C(16)	122.16(13)
C(14)	N(6)	C(16)	120.15(13)
C(11)	N(7)	C(14)	119.67(13)
O(4)	C(9)	C(10)	114.07(12)
O(4)	C(9)	C(13)	112.06(12)
C(10)	C(9)	C(13)	102.29(11)
O(1)	C(10)	C(9)	104.30(11)
O(1)	C(10)	C(15)	109.72(12)
.			
.			
.			



X—C(sp³)—Y: 109.47 °
X—C(sp²)—Y: 120 Å °

単結晶X線構造解析の概要～用意する試料



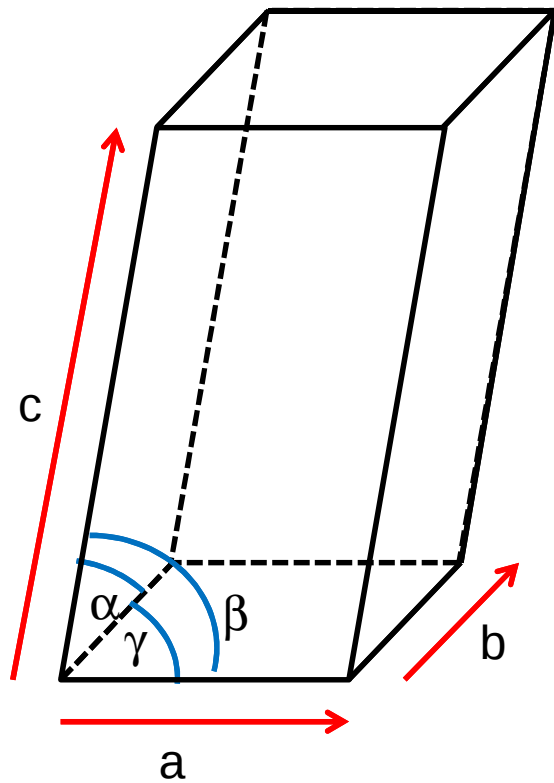
単結晶であること

大きさは0.1～0.3mm角であること
(一般に有機物の場合には、より大きい結晶を、
無機物の場合にはより小さい結晶を用いる)

結晶の大きさは結晶選定の際に選ばよい。
きれいな結晶を作ること。

本日の内容

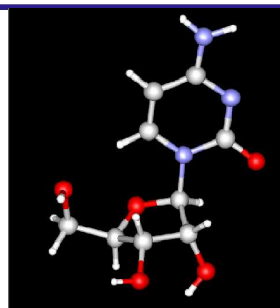
- 単結晶X線構造解析の概要
- 基礎となる学問
- 試料の準備（結晶作成）
- 測定～解析の流れ
- 得られたデータの解釈
- 測定を依頼する場合の注意



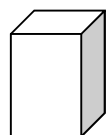
単位胞：繰り返し構造の基本
平行六面体

格子定数：a、b、c 長さ(Å)
 α 、 β 、 γ 角度($^{\circ}$)

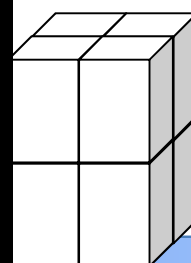
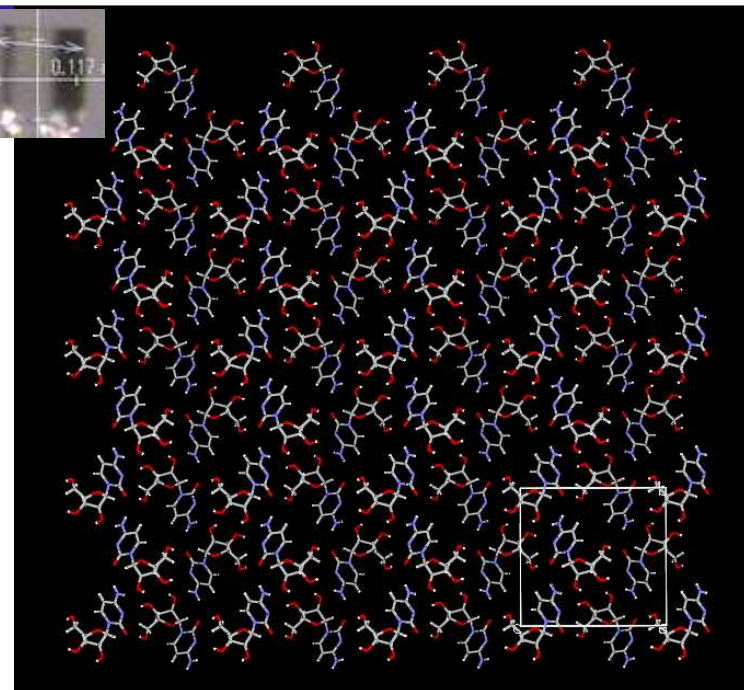
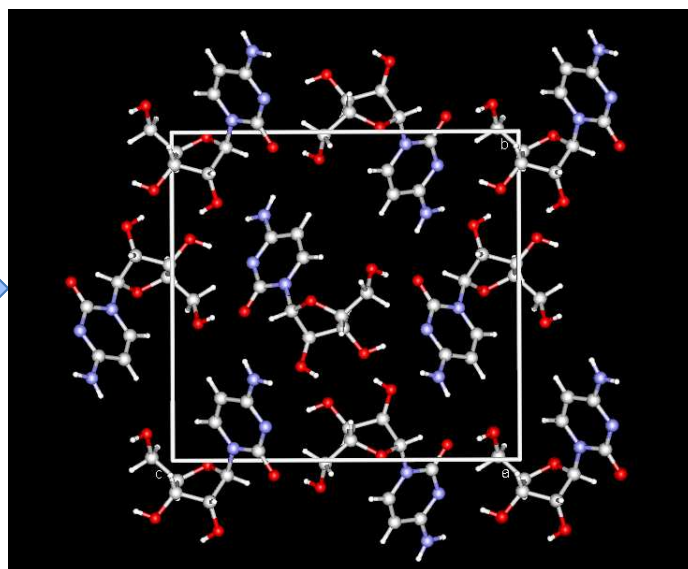
基礎となる学問～結晶学



非対称単位
asymmetric unit
= 1 分子
(分子の一部、原子、イオン)



空間群の判定
対称操作による拡張



単位胞
unit cell

並進操作による拡張

表

非対称単位
asymmetric unit
= 1 分子

表	裏	表	裏	表	裏
裏	表	裏	表	裏	表
表	裏	表	裏	表	裏
裏	表	裏	表	裏	表
表	裏	表	裏	表	裏
裏	表	裏	表	裏	表

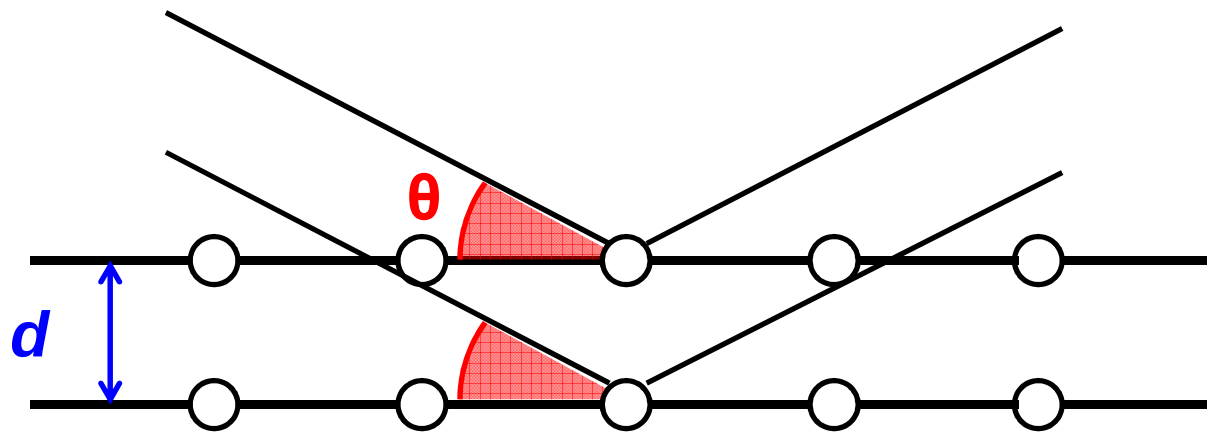
表	𠄎
𠄎	表

or

表	裏
裏	表

並進操作による拡張

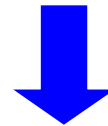
空間群の判定
対称操作による拡張



$$2d\sin\theta = n\lambda$$

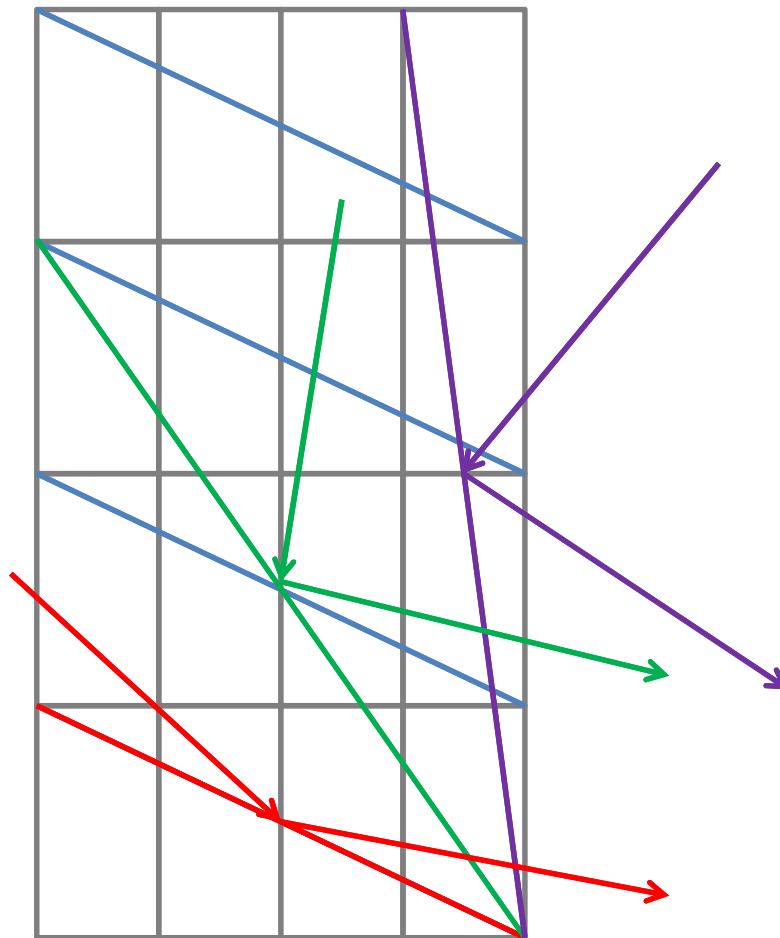
波長 λ が既知 (MoK α)

測定装置で θ を測る



格子面間隔 d 値がわかる

基礎となる学問～結晶によるX線の回折



実際に測定される値は
「入射X線に対して結晶の方位を
変えたときに、回折が起こる
方向と強度」

→4つの角度と強度

すべての反射を合理的に説明できる
格子を考え、その格子の
ミラー指数(h, k, l) + 強度で表す

波長の短い電磁波(=光)→人体に有害

距離

なるべく離れる

時間

なるべく短く

遮蔽

間に遮蔽物を

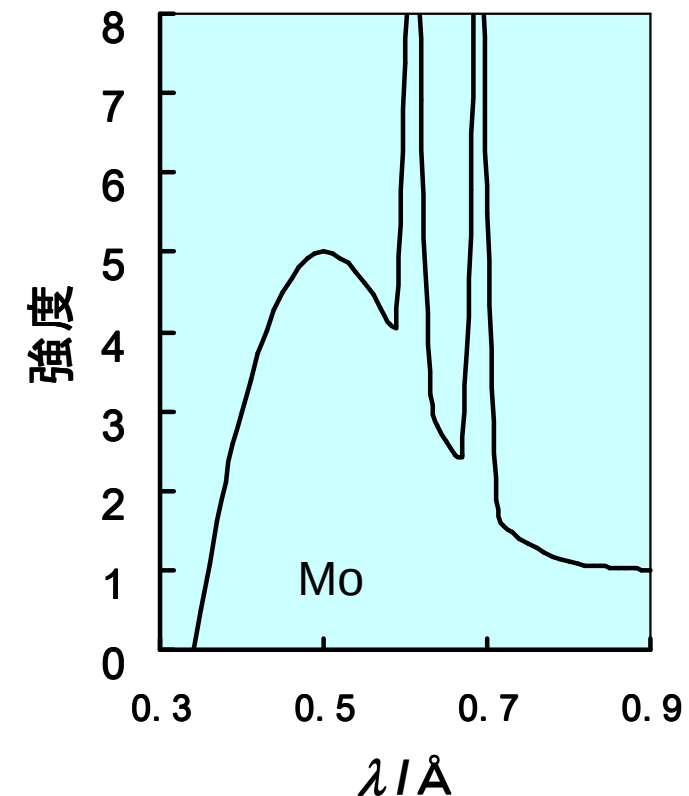
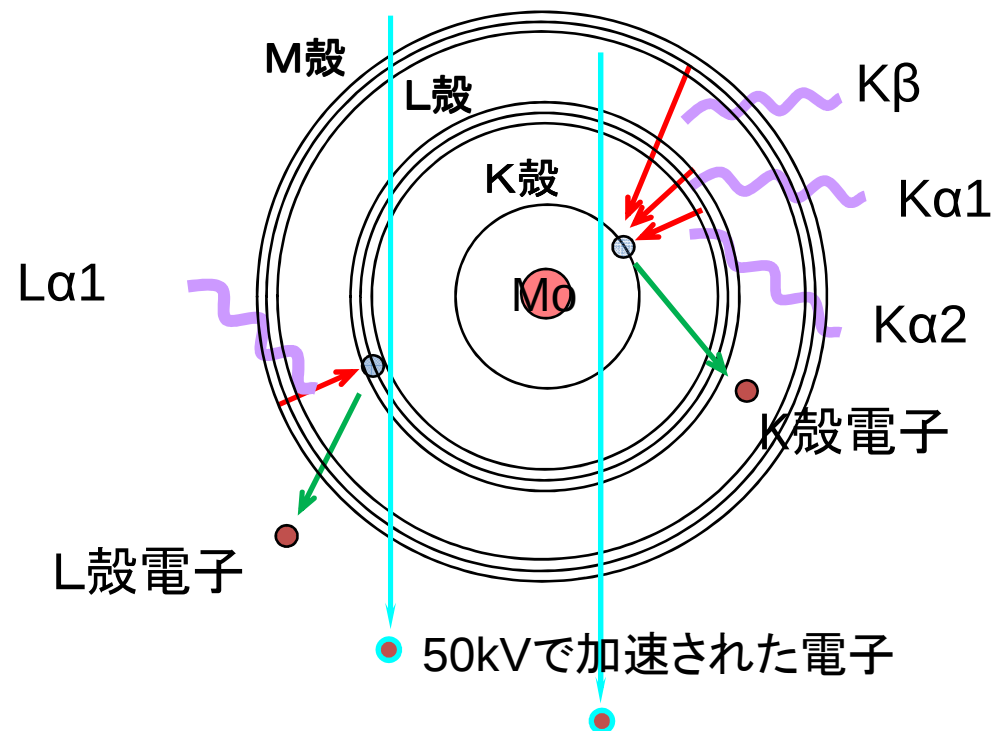
被ばく量を「低減」させる
ための対策

装置に異常がなく、
正しい手順で作業していれば、
被ばく量はゼロ

参考：電離放射線障害防止規則
X線作業主任者

基礎となる学問～X線

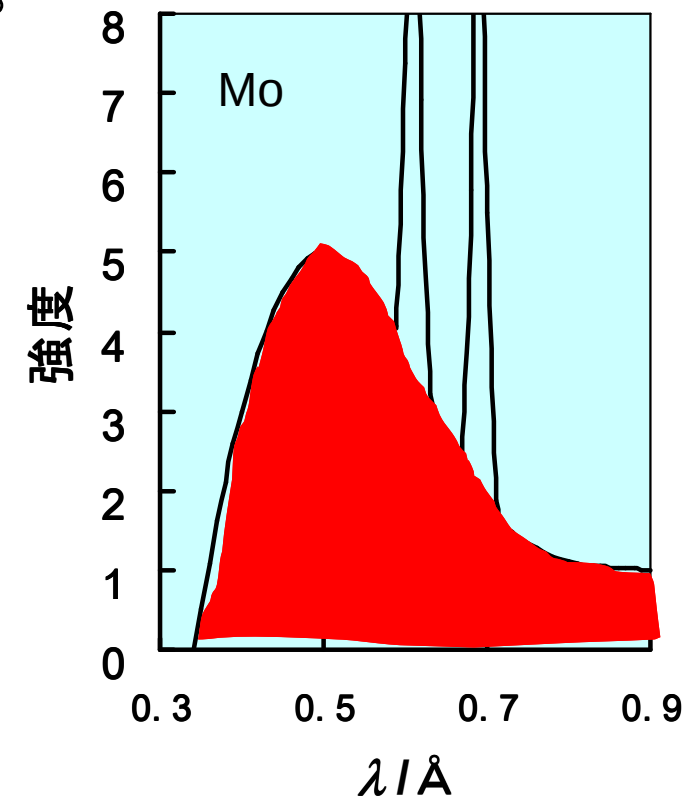
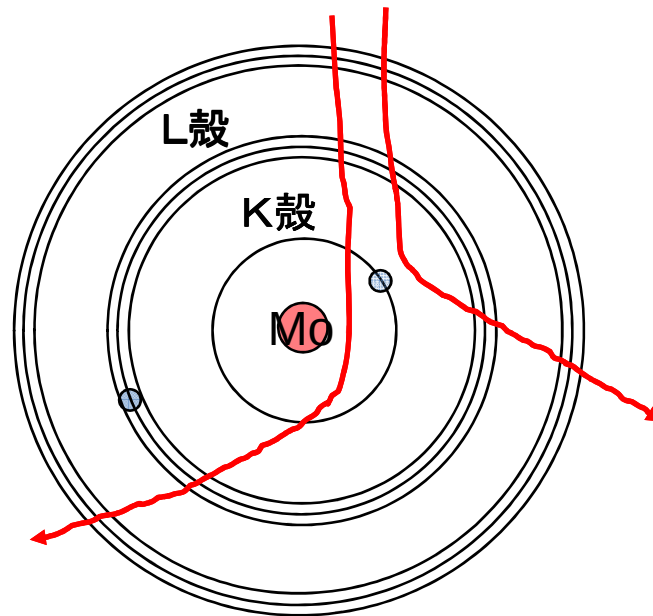
- 特性X線は電子がターゲット物質中の内殻の軌道電子をたたき出し、これによって生じた空孔に外側の殻から電子が遷移することによって放射される



上記の $K\alpha$ 以外は除去する必要がある→X線の単色化

基礎となる学問～X線

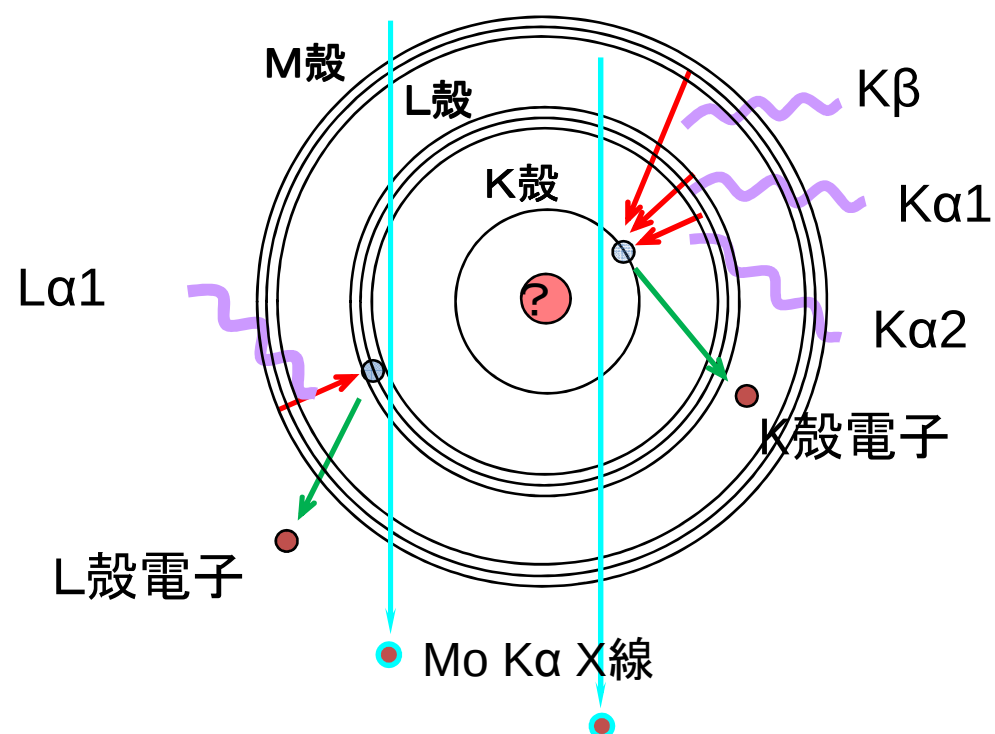
- 制動X線は、高速電子と原子核の相互作用によって発生する。原子核の近傍を通過した電子は曲げられ、減速し、減少したエネルギーがX線として放出される。



上記の $K\alpha$ 以外は除去する必要がある→X線の単色化

基礎となる学問～X線

- 二次X線(蛍光)は電子ではなく、入射X線がターゲット物質中の内殻の軌道電子をたたき出し、これ以外は特性X線と同じ機構で発生する。

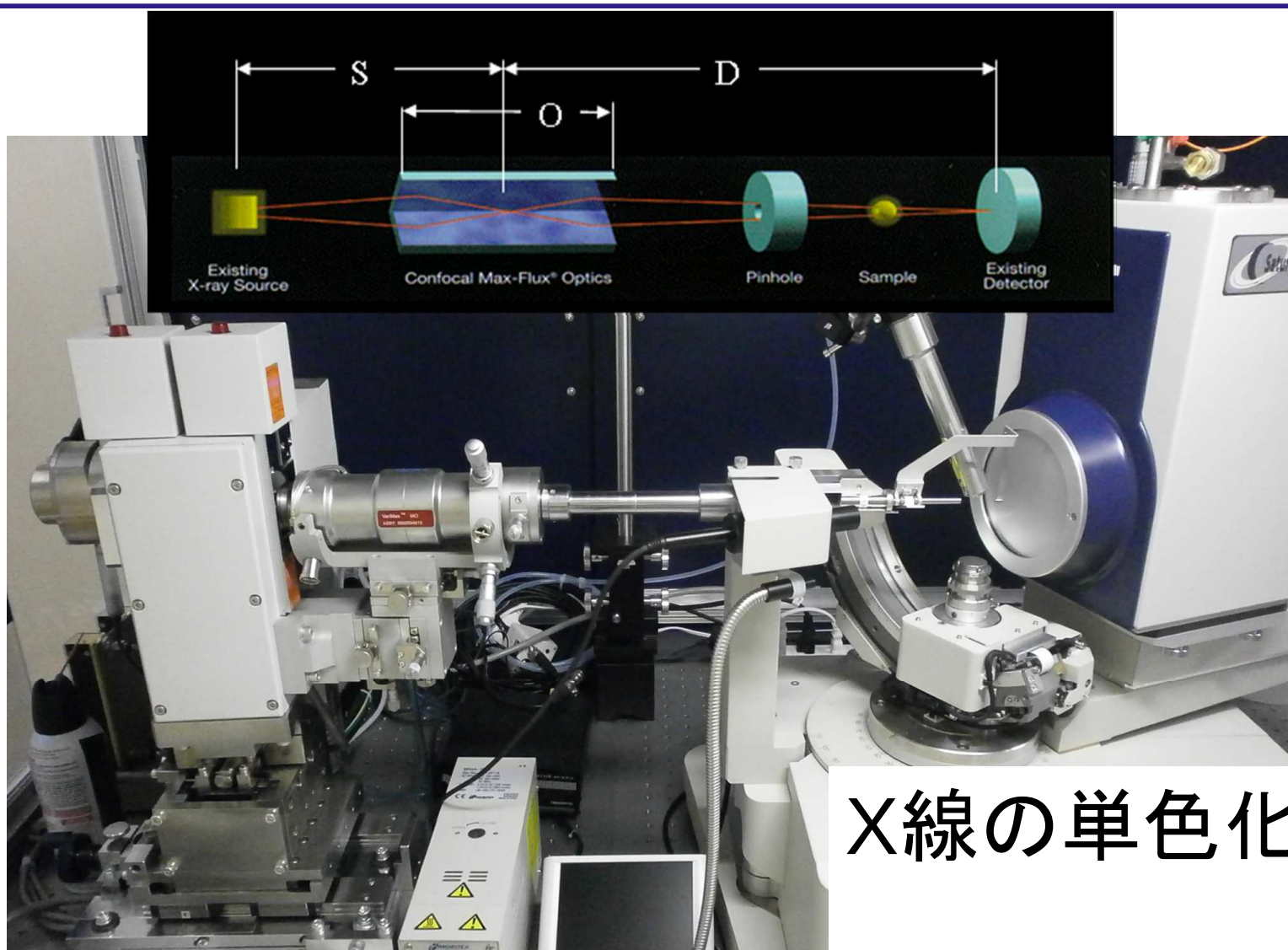


試料中に右表の元素を含むときは特にバックグラウンドが高くなる

質量吸収係数

元素	μ/ρ
Ga	60.1
Ge	64.8
As	69.7
Se	74.7
Br	79.8
Kr	84.9
Rb	90.0
Sr	95.0
Y	100
Zr	15.9
Nb	17.1

基礎となる学問～X線



X線の単色化

X線の集光

本日の内容

- 単結晶X線構造解析の概要
- 基礎となる学問
- 試料の準備(結晶作成)
- 測定～解析の流れ
- 得られたデータの解釈
- 測定を依頼する場合の注意

きれいな結晶が一粒あれば測定できる

→量はあまり重要でない

試料を小分けにして、複数の条件でトライする。
(試料の平均情報が得られない点に注意)

溶媒を結晶化の際に取り込んでしまう 場合がある。

→風解性の恐れ

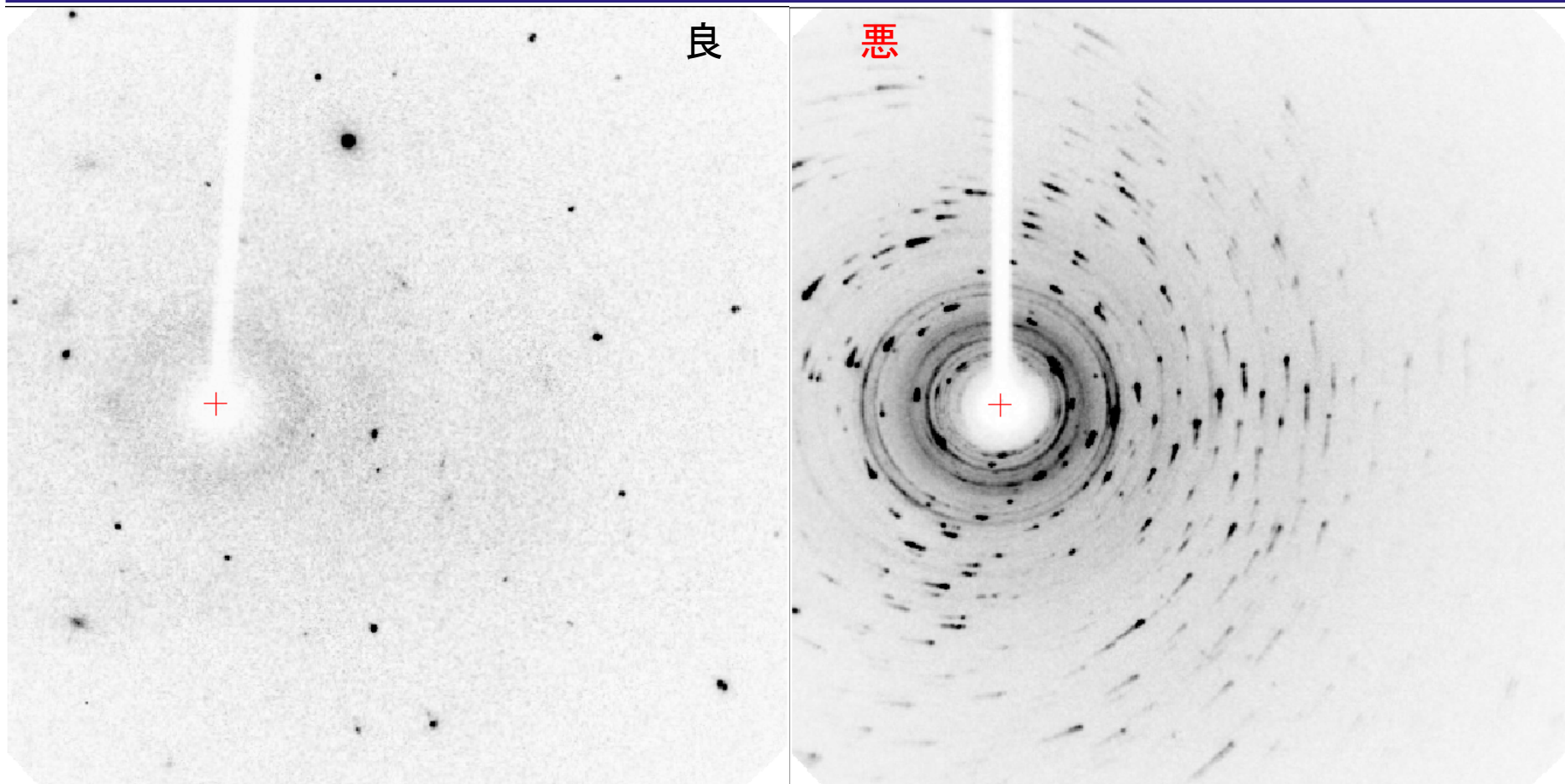
この場合は、溶媒を変えたほうが良い。(可能であれば元素分析、TGなどで事前に確認)

大きな結晶よりも小さな結晶のほうが 良い時もある

→結晶性の問題

短時間で大きく結晶が成長する条件では結晶の質が良くない場合がある。
また、大きな結晶を適度な大きさに切りだす作業が必要となる。

試料の準備(結晶作成) ～結晶の良否～



回折スポットの「数」は格子定数などに依存する

「質」 ○真円に近い⇔×円弧状に**流れている**

「場所」 ○画像の端(**高角**)まで映っている⇔×中心部(**低角**)のみで高角に映っていない

試料の準備(結晶作成) ～結晶の良否～



良

悪

良い結晶

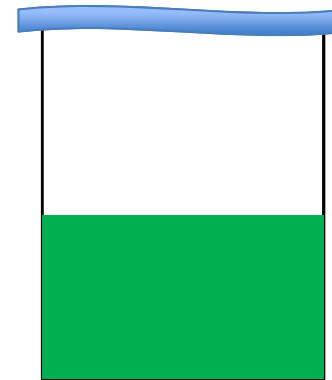
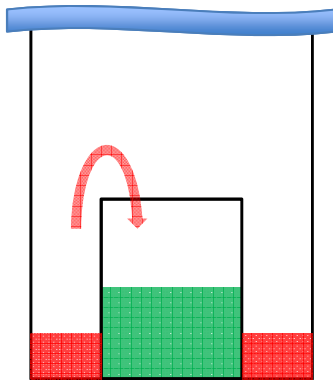
透明性がある
「面」「稜線」がはっきりしている
二つ以上が貼り合わさっていない

試料の準備(結晶作成)

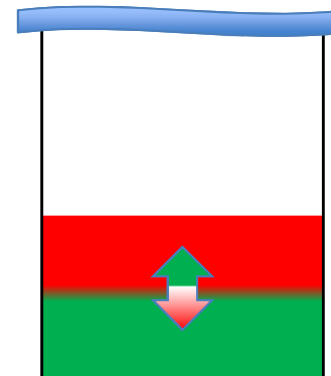
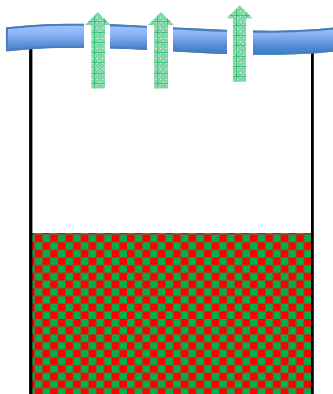
結晶作成≠再結晶

十分精製された試料を結晶化する

 (飽和)溶液  貧溶媒



高温で過飽和
→放冷

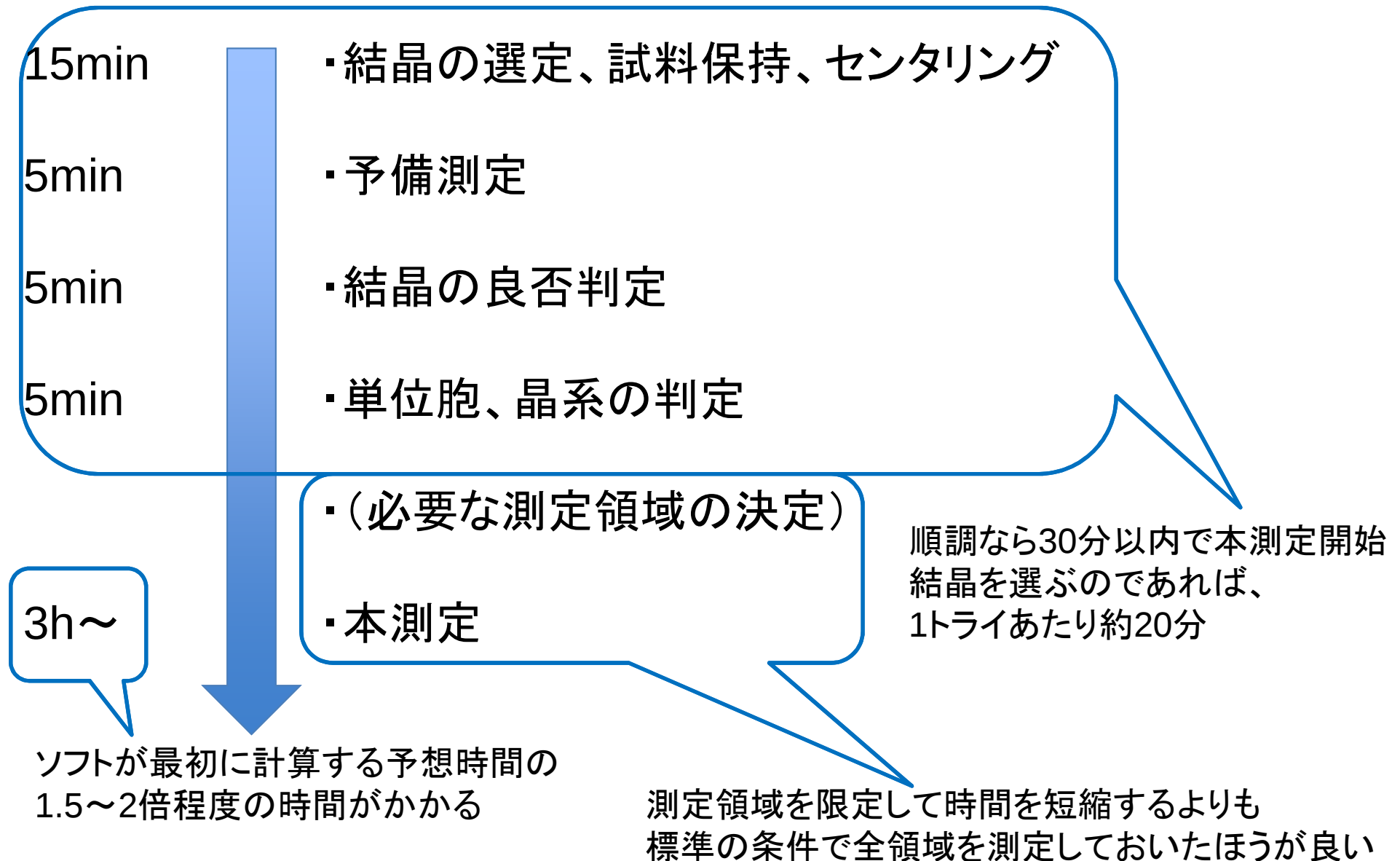


生成物が溶解しないor
非常に不安定な場合

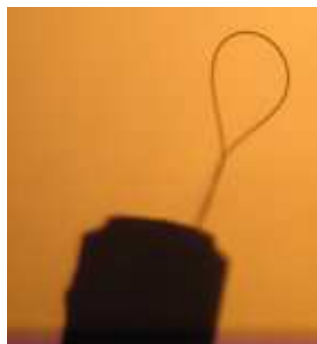
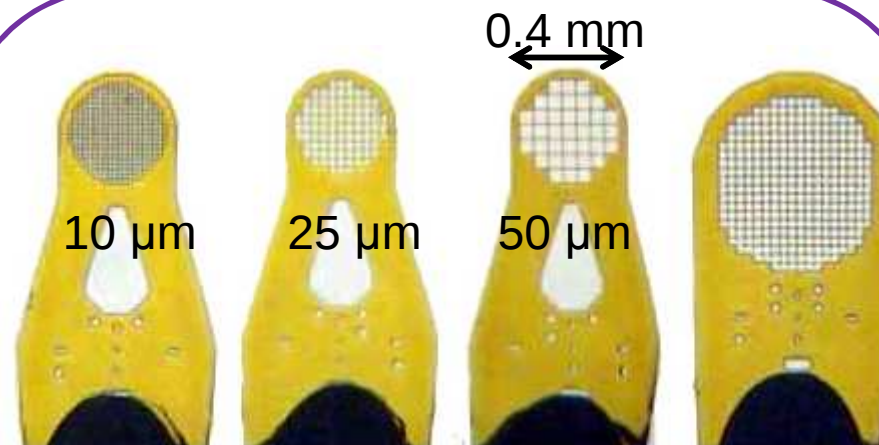
本日の内容

- 単結晶X線構造解析の概要
- 基礎となる学問
- 試料の準備(結晶作成)
- 測定～解析の流れ
- 得られたデータの解釈
- 測定を依頼する場合の注意

測定の流れ

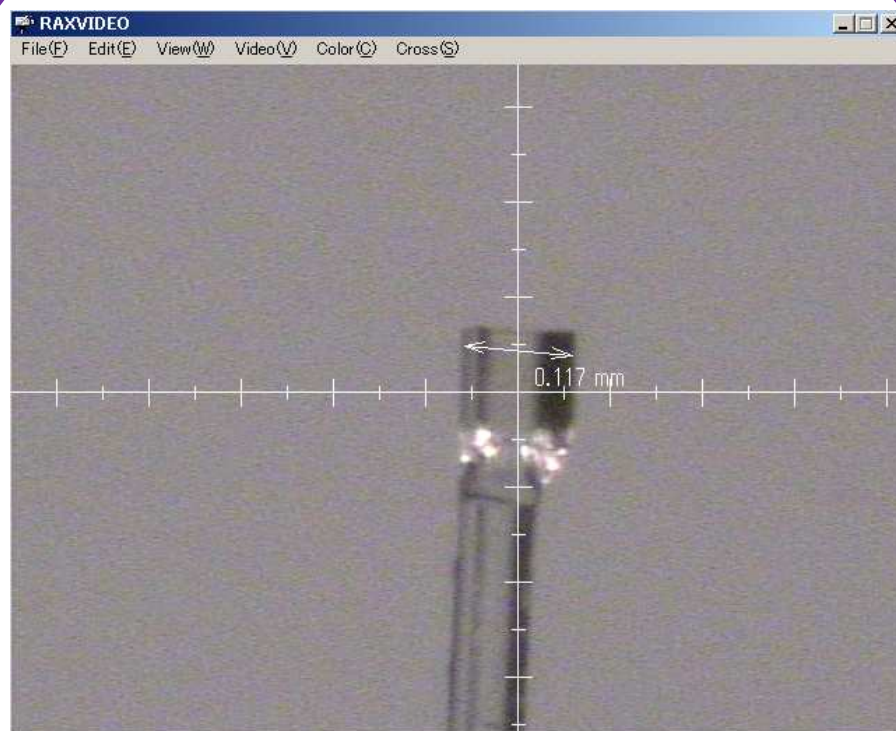


測定の流れ～結晶のマウント(低温)



測定の流れ～結晶のマウント(室温)

ガラス棒



解析の流れ

0.5～1h ・生データ(イメージファイル)→数値データへ変換

5min ・初期構造決定

10min ・構造精密化

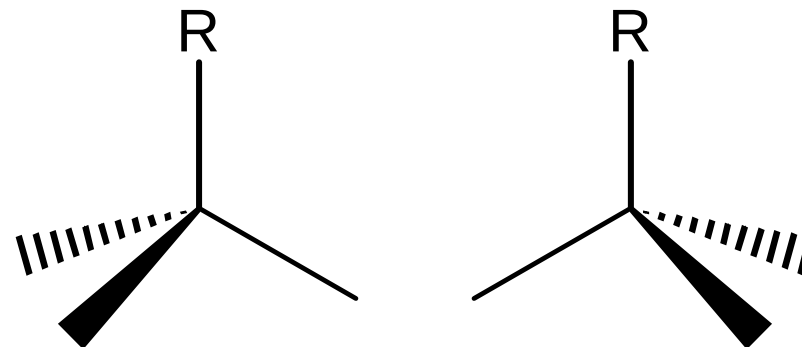
約2時間 順調に解析が進んだ場合

【解析が難航する例】

回折強度が弱い→消滅則の判定が困難→空間群が判定できない

結晶が単結晶ではない(双晶)

構造に乱れがある(disorder)



解析の流れ～上級者向け～

International Table Volume A Space-group symmetry

$P2_1/c$

No. 14

C_{2h}^5

$P12_1/c1$

$2/m$

Monoclinic

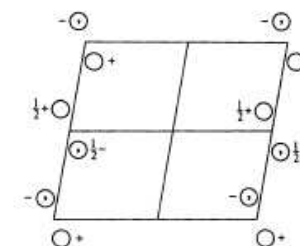
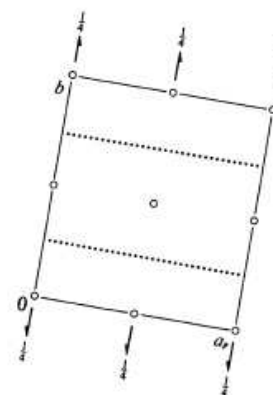
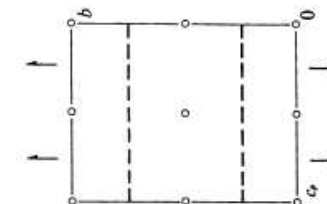
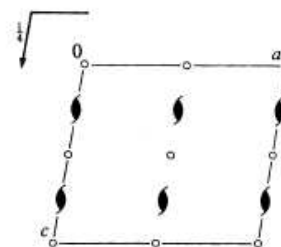
Patterson symmetry $P12_1/m1$

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1

構造解析、結晶学にとって、
非常に重要な情報のデータベース。

必須ではない。

たいていの結晶はソフトウェアが自動で
解析処理してくれる。



Symmetry plane or symmetry line	Graphical symbol	Glide vector in units of lattice translation vectors parallel and normal to the projection plane	Printed symbol
Reflection plane, mirror plane Reflection line, mirror line (two dimensions)	—	None	m
'Axial' glide plane Glide line (two dimensions)	----	$\frac{1}{2}$ lattice vector along line in projection plane $\frac{1}{2}$ lattice vector along line in figure plane	$a, b \text{ or } c$ g
'Axial' glide plane		$\frac{1}{2}$ lattice vector normal to projection plane	$a, b \text{ or } c$
'Double' glide plane* (in centred cells only)		Two glide vectors: $\frac{1}{2}$ along line parallel to projection plane and $\frac{1}{2}$ normal to projection plane	e
'Diagonal' glide plane	----	One glide vector with two components: $\frac{1}{2}$ along line parallel to projection plane, $\frac{1}{2}$ normal to projection plane	n
'Diamond' glide plane† (pair of planes; in centred cells only)	----	$\frac{1}{2}$ along line parallel to projection plane, combined with $\frac{1}{2}$ normal to projection plane (arrow indicates direction parallel to the projection plane for which the normal component is positive)	d

Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- (1) 1 (2) $2(0, \frac{1}{2}, 0)$ $0, y, \frac{1}{2}$ (3) $\bar{1}$ $0, 0, 0$ (4) c $x, \frac{1}{2}, z$

本日の内容

- 単結晶X線構造解析の概要
- 基礎となる学問
- 試料の準備（結晶作成）
- 測定～解析の流れ
- 得られたデータの解釈
- 測定を依頼する場合の注意

得られたデータの解釈

Refinement results

SHELX: Refinement Results

After 10 cycles:

# observations:	1886
# variables:	206
R1:	0.0279
wR2:	0.0725
Goodness of fit:	1.076
Flack parameter:	-0.017
Maximum shift/error:	0.000

ACCEPT RESULTS ?

☒ Check Acta

OK View output file Cancel

測定したデータ数

最適化しているパラメーター数

解析したモデルから予想される強度
と測定したデータの強度との差

反射強度に応じて重みを付けたR

解析全体がうまくいっているかの指標

絶対配置の決定

計算が収束しているかの判定

得られたデータの解釈

Check for Acta		
良		
Mu x R	:	0.000
Data Completeness	:	0.981
Refl / Param ratio	:	9.155
Sin(theta) / lambda	:	0.6024
R1	:	0.0279
wR	:	0.0725
Max. Shift / Error	:	0.000
Goodness of fit	:	1.076
Close		

Check for Acta		
悪		
Mu x R	:	0.000
Data Completeness	:	0.981
Refl / Param ratio	:	41.000
Sin(theta) / lambda	:	0.6024
ALERT A	R1	: 0.4600 (> 0.20)
ALERT A	wR	: 0.8023 (> 0.45)
ALERT A	Max. Shift / Error	: 0.291 (> 0.20)
ALERT A	Goodness of fit	: 16.228 (> 6.0)
Close		

得られたデータの解釈

Summary for ???

summary.txtの中身

Formula: C(??)H(??)O(?)N(?)

***** Unit Cell Parameters *****

a: 8.812(3)
b: 12.300(5)
c: 13.915(5)
alpha: 90.000
beta: 98.730(7)
gamma: 90.000
volume: 1490.7(9)

***** Model Refinement *****

R1 factor[I>2.0sigma(I)]: 0.0686
R factor[all data]: 0.1269
wR factor[all data]: 0.1434
goodness of fit: 1.051
of observations: 3302
of variables: 272
refl/para ratio: 12.1
maximum shift/error: 0.00
Refinement program: SHELXL
Refinement mode: Single

***** Space Group Information *****

symbol: P21/n
number: 14
centricity: centric
Z value: 4
formula weight: 259.39
calculated density: 1.156
mu (cm⁻¹): 0.706
crystal system: monoclinic
laue group: 2/m
lattice type: P

***** Reflection Corrections *****

absorption applied: Yes
abs. type: SYM
abs. range: 0.717-1.000
decay applied: No
decay (%): 0.00
redundants averaged: Yes

***** Reflection Processing *****

total # processed: 5907
total # unique: 3302
R merge (%): 5.29
Wilson B: 1.58

***** Experimental Information *****

radiation: Mo
wavelength: 0.7107
max. 2theta: 54.9
sin(theta)/lambda: 0.6486
temperature (C): -119.8



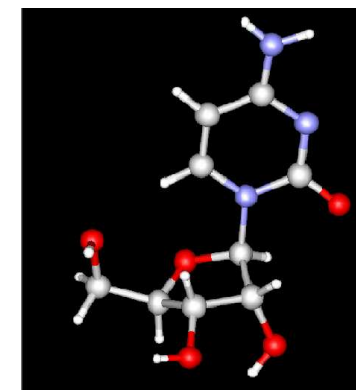
得られたデータの解釈

Table 4. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance
O(1)	C(10)	1.4505(17)
O(1)	C(12)	1.4098(17)
O(2)	C(14)	1.2442(16)
O(3)	C(13)	1.4171(18)
O(4)	C(9)	1.4128(18)
O(5)	C(15)	1.417(2)
N(6)	C(12)	1.4901(19)
N(6)	C(14)	1.3874(19)
N(6)	C(16)	1.367(2)
N(7)	C(11)	1.3393(19)
.		
.		

Table 6. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle
C(10)	O(1)	C(12)	110.12(11)
C(12)	N(6)	C(14)	117.68(11)
C(12)	N(6)	C(16)	122.16(13)
C(14)	N(6)	C(16)	120.15(13)
C(11)	N(7)	C(14)	119.67(13)
O(4)	C(9)	C(10)	114.07(12)
O(4)	C(9)	C(13)	112.06(12)
C(10)	C(9)	C(13)	102.29(11)
O(1)	C(10)	C(9)	104.30(11)
O(1)	C(10)	C(15)	109.72(12)
.			
.			



得られた結果の妥当性を評価する。
結合長、角度など。

本日の内容

- 単結晶X線構造解析の概要
- 基礎となる学問
- 試料の準備(結晶作成)
- 測定～解析の流れ
- 得られたデータの解釈
- 測定を依頼する場合の注意

測定を依頼する場合の注意

結晶作成、選定が何より重要

流動パラフィンなどのオイル類に易溶なものは要注意

推定構造だけでなく、考えられる他の候補も

構造解析の目的を明確に

提供されるものは「測定・解析結果」であって
「論文投稿用データ」ではない

測定を依頼する場合の注意

- ①分析計測分野のHPより右の書式をダウンロードする。
- ②必要事項を記入する。支払責任者(指導教官)の印を忘れずに。
- ③結晶と依頼書を提出する。(コラボ棟2階204号室)。不在の場合もあるので、事前に連絡を。
- ④測定解析終了後、残った結晶と依頼書の写し、解析結果データを受け取る。

(単結晶学内)

単結晶 X 線構造解析 依頼書 (学内用)

下記材料の分析を岡山大学自然科学生命科学研究支援センター分析計測分野へ依頼し、その分析料金は支払責任者が負担します。

申込日 年 月 日

測定依頼者	e-mail		
支払責任者	印	内線	運営費・科研費(4月~12月)
予算上限*1	円	測定目的*2	☐ 簡易 ☐ 通常 ☐ 精密
試料名	半角英数 20字程度		予想分子式
解析難航の場合*3	☐ 標準解析終了時点で一旦終了 ☐ 予算内で可能なところまで続行		
結晶化溶媒	易溶性溶媒	難溶性溶媒	
再解析依頼時のみ	前回測定時の 測定日:	受付 No.:	
データ様式	☐ 解析結果データのみ ☐ 測定生データ+解析結果データ		
引渡方法	☐ 職員室で引渡 ☐ メール添付 ☐ DVD 保存 (100円)		
予想構造			
・測定後試料はすぐに返却します。 ・「分析計測分野利用要項」の内容は ☐確認済みである。 ・測定に用いた結晶の回収を希望される場合は、あらかじめお伝えください。 ・測定条件を指定される場合は任意様式にて添付してください。			

ここまでは申込者がご記入ください。太字部は必ずご記入ください。

以下、分析計測分野記入欄

測定日		受付 No.	
測定装置		測定者	
解析結果	A・B・C	R1	
A: on-line checkCIF (http://checkcif.iucr.org/) で Alert-A, Alert-B が残らない B: おおよその構造は見えるが、上記 Alert が残る C: 構造が全く見えない			
請求料金	測定・解析料金 2,000円/時間	測定・解析時間	時間
	追加消耗品等 円		
	合計: 円 (測定中断の場合は着手料 5,000円が必要です)*4		
測定温度	℃	結晶サイズ	
結晶形状		結晶の色	マウント方法

利用登録に必要な手続き

①ルクセルバッジの交付を受ける
放射線業務従事者教育訓練を受講する
放射線業務従事者健康診断を受診する
(光・放射線情報解析部門)

②監守者長に利用登録希望を申告する

③監守者による利用講習を受講する

※ユーザー登録は博士課程学生以上とする。
ただし、研究室に該当者がいないなどの場合、特別に
修士課程学生の登録を認める場合もある。
監守者に相談のこと。

【平成24年8月現在】

監守者長: 高井和彦(工)

監守者: 野上由夫(理)、鈴木孝義(理)、片桐利真(工)

光藤耕一(工)、田嶋智之(環)、太田弘道(分析計測)

参考になる外部サイト

リガク会員サイト

<https://www.rigaku.co.jp/members/index2.html>

FAQ

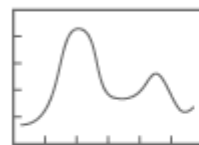


装置やソフトウェアに関するFAQを順次掲載していく予定です。

- [粉末X線回折装置 FAQ](#)
- [X線回折関連ソフトウェア FAQ](#)
- [単結晶構造解析装置 FAQ](#)
- [蛍光X線分析装置 FAQ](#)
- [熱分析装置 FAQ](#)

単結晶構造解析関連ソフトウェア専用の[質問フォーム](#)は、単結晶構造解析装置FAQの「ここで解決しない場合は」の中にあります。

技術情報



装置をご利用いただくにあたり、ご参考いただける技術情報をお届けして参ります。

- [Webinar\(オンラインセミナー\)](#)
- [粉末X線回折測定法の基礎講座](#)
- [単結晶構造解析Tips](#)
- [熱分析装置測定条件の設定ガイド](#)
- [熱分析装置テクニカルノウハウ](#)
- [セミナー・講演会等資料集](#) update

要 会員登録

X線構造解析、大場茂 矢野重信、朝倉書店

X線結晶解析の手引き、桜井敏雄、裳華房

物質の対称性と群論、今野豊彦、共立出版

参考になる外部サイト

Cambridge Crystallographic Data Centre

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>

描画ソフト(フリー)

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>

check cif

<http://checkcif.iucr.org/>