迅速X線構造解析装置

坪村　太郎*

Rapid X-ray Structure Analysis System

Taro TSUBOMURA*

X線構造解析とは

化合物の構造を知ることは化学の基本である。何故なら，構造が分からなければ，研究を行おうにもその取り掛かりがないからである。言いかえると，多くの物質の構造が分かれば，より効果的な化合物を作るにはどの様な構造の物質を作れば良いのかも分かることになる。

ナノメートル以下の分子の構造を調べる事は簡単ではない。しかしX線構造解析装置を用いると，分子の立体構造が実際に見てきたかのように分かる。本システムは，一粒の単結晶にX線をあてて結晶中の分子やイオンの構造を調べる装置である。原子間距離，角度といった情報はもとより，物質の3次元配置も詳しく調べることができる。かつてワトソンとクリックによってDNAが2重螺旋構造であることが示されたが，その時もこの装置の原理が用いられた。近年では物理，化学，生物等分野を問わず研究上必須の装置となっている。

図 1　リガク社製　Saturn70 型装置 (装置上部左側に少し見えているのが-180℃の窒素ガスを吹き付ける装置，写真には写っていないが本体左側に窒素ガス分離供給装置がある)

装置の原理

単結晶試料（固体の中のすべての分子やイオンが規則正しく並んでいる結晶）にX線を特定の方向からあてると，X線は曲がって出ていく。これは回折という現象に基づいて起こる。この曲がって出て行くX線の強さのデータを多数(数千～数万個)測定し，コンピュータで処理することによって原子の位置が分るのである。（図2参照）正確に言えば，回折X線強度と結晶内の電子密度分布はフーリエ変換によって互いに関係づけられている。現在はソフトウエア，ハードウエア共に進化しており，容易に構造解析を行い，結果を図示することができる。

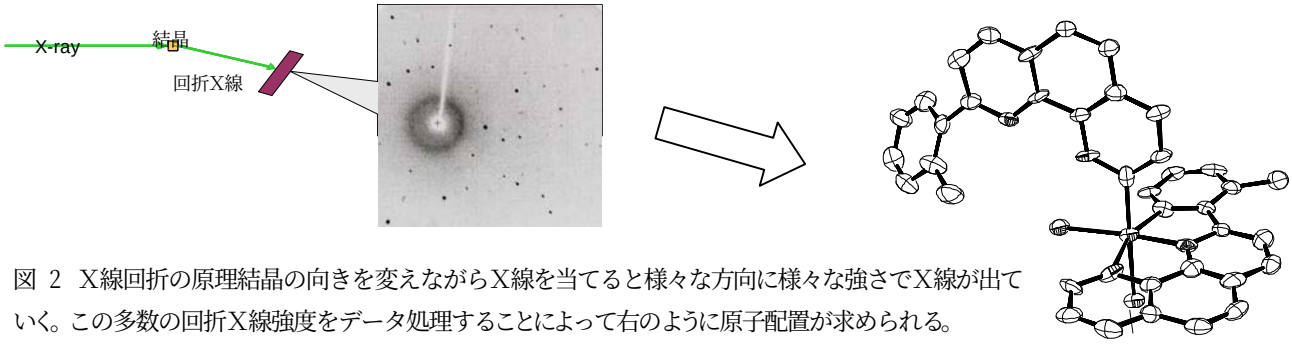


図 2　X線回折の原理結晶の向きを変えながらX線を当てると様々な方向に様々な強さでX線が出ていく。この多数の回折X線強度をデータ処理することによって右のように原子配置が求められる。

*成蹊大学理工学部物質生命理工学科教授（Professor, Dept. Materials and Life Science, Seikei University）

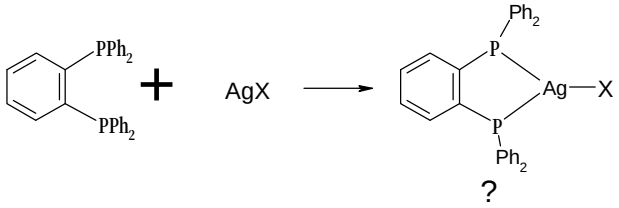
図 3　専用ソフトウエアによる解析　(右側に少し写っているのは，冷却水を供給する装置である)

本装置の特徴

X線構造解析装置が本学には平成2年度に導入されていた。その装置は多数のデータを一つずつ測定していったのに対し，今回導入された装置では二次元検出器を用いて一度に多数のデータ取得が可能であり，格段のスピードアップが実現した。以前は最低でもデータ取得に一晩を必要とし，結晶によっては 1 週間ほどの測定時間を要したが，本装置では数時間から長くても一晩で通常はデータ収集が完了する。また，液体窒素不要の低温測定装置も完備されているので，不安定な試料に対しても，より精度のよい測定が常時可能となっている。例えば図２に示した結晶はこの装置になって初めて構造解析が可能になったものである。解析用のコンピュータは最新の PC であり，高機能なソフトウエア[Crystal　Structure]が内蔵され，これによって素速く構造解析が可能となっている。

本装置での解析例

銀錯体の研究例を示す。私共の研究室では発光性の錯体(金属イオンに有機物等が結合した化合物)の研究を行っている。下記のようにハロゲン化銀 (X＝Cl，Br，I) と dppbz と呼ばれるジホスフィン(リンの化合物)を反応させることで発光性の化合物を得た。元素分析の結果，dppbz と銀とハロゲンが 1 つずつの組成であることが確認された。しかし，実際に下記のような単核構造(銀が 1 個の構造)であるかどうかは元素分析や分光学的な分析手段からは不明であった。



そこで，この化合物の再結晶を行い，単結晶試料が得られたので，X線構造解析を行ったところ図4のような構造であることが判明となった。すなわち，dppbz と銀とハロゲンが 1 つずつの構造ではなく，実際には図４に示したとおりそれぞれ２個ずつの構造であることが判明したのである。それぞれの銀には dppbz が一分子ずつ結合し，その 2 つのユニットが 2 つのヨウ素原子を介して結合している。特に銀2個とヨウ素2個からなる４角形構造が発光特性と密接に関係していることが分ったのである。このような情報は今後よりよい発光性錯体を設計する上で重要な指針となる。

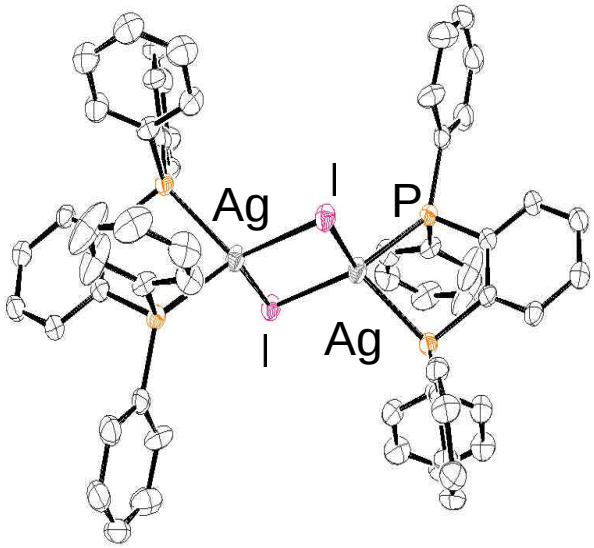


図4　X線構造解析によって明かとなった銀錯体の構造

終わりに

以上示したように本装置は基本的かつ重要な装置であり，現代の多くの研究分野になくてはならない汎用性の高いものである。錯体の分野だけでなく，多くの研究室での利用が期待されている。

最後に本装置導入に当たってご尽力いただいた多くの皆様方に厚く御礼申し上げる。