

課題番号: 2007A1935

実施課題名:

放射光利用による有機工業材料系を対象とした微結晶構造解析手法開発

実験責任者: 独立行政法人理化学研究所 物質構造解析チーム 橋爪 大輔

使用ビームライン: BL02B1

単結晶構造解析は産業・学術問わず非常に重要な分析手法である。特に医薬品は結晶形、結晶構造、絶対構造の決定は薬理活性・安全性・特許取得において不可欠なデータである。しかし、構造解析に適した大きさの単結晶を得るために尋常でない、労力と予算を費やす必要があったり、それでも得られないようなことも少なくない。分析目的の固体が非晶質であるならば致し方ないが、結晶性であれば、どんなに小さくても粒一つ一つは単結晶である。よって、解析できるかできないかは装置に依存するわけである。必要な実験技術・手法・設備は高倍率の顕微鏡、マニピュレーター、高感度の検知器、高精度のゴニオメータ、高輝度のビームである。顕微鏡等実際に実験者が触る器具は実験室で個人で用意すればよい。回折計、ビームも現在、実験室用に非常によい装置ができていたので、微小結晶という観点ではすでにシンクロトン放射光の価値はそれほど高くない。しかし、絶対構造の決定に対しては波長を選択できるシンクロトン施設の必要性が高い。

今回は単結晶回折で SPring-8 を頻繁に使っている企業のユーザーとともに数少ない有機低分子用の回折装置として共用されている低温真空カメラを用いて微小結晶、低温実験を行ない、産業利用として活用可能か検討した。

○微小結晶の測定について

スループット: 産業利用だけでなく、学術目的でもスループットのよさは非常に重要である。真空カメラはその機構上、センタリングに時間がかかり、かつ、真空にしないとバックグラウンドが高いという問題に見舞われた。医薬品は結晶水を含むことが少なくないので、減圧すると単結晶が壊れてしまう。また、減圧下結晶が壊れなくてもおのおののプロセスに時間がかかるため、スループットが悪い。また、現在は CCD による測定になれたユーザーが多く、IP の読み取り時間の長さには堪えられないユーザーが多いことが判明した。SPring-8 には有機低分子の結晶をターゲットにした標準的な装置がない。もし、装置の更新を行なう場合は CCD デテクターを有し、通常の IUCr 規格のゴニオメーターヘッドが使える回折計の導入を要望する。

波長, 輝度: 試料に応じて波長を変えられるのが放射光の強みである. しかし, 波長の変更に要する時間が 10 時間程度かかり, かつ, 施設スタッフの莫大なサポートが必要である. この状況では試料に応じて波長を変えるなどという実験は不可能である. 輝度についても, 簡単にユーザーが集光をかけられるシステムになっておらず, 10 ミクロン角程度の結晶を用いた実験では, 反射も出ない状況にあった. 試料に応じてユーザーが簡単に集光条件を変えられるシステムを構築すべきであろう. 最も簡単な対処としてはタンパク用のビームラインを低分子用に広く使えるようすべきである. 今後, タンパクのビームラインを用いた低分子結晶を用いた評価実験を行ないたい.

○低温実験について

材料科学において磁性材料の物性発現の温度での構造解析は非常に重要である. 発現温度が 80 K より高い場合は液体窒素を用いた低温実験が行なわれる. これは実験室においても一般的である. しかし, 液体ヘリウム温度となると大型の冷凍機を付けるか, ヘリウムの吹付けとなる. 冷凍機の場合, シュラウドが試料を覆うため, 実験室レベルの X 線の強度と発散角では通常レベルの大きさの結晶では S/N 比が悪い. ヘリウム吹付けの場合はヘリウムガスの流れや大気の流れのコントロールが難しく, 霜が付きやすい. また, 外部からの熱を拾ってしまうため, 20 K 程度までしか冷却できない. 本実験で用いた装置は冷凍機タイプのものである. 今回, 液体窒素温度以下の 66 K にて構造一次相転移を起こし, これに伴って磁性体に転移する金属錯体単結晶 **1** を用いて, 転移前, 転移後の温度において構造解析を目的としたデータ収集を行なった.

測定は 300 K と 50 K にて行った. 構造は大きくは変化しなかったが, 中心

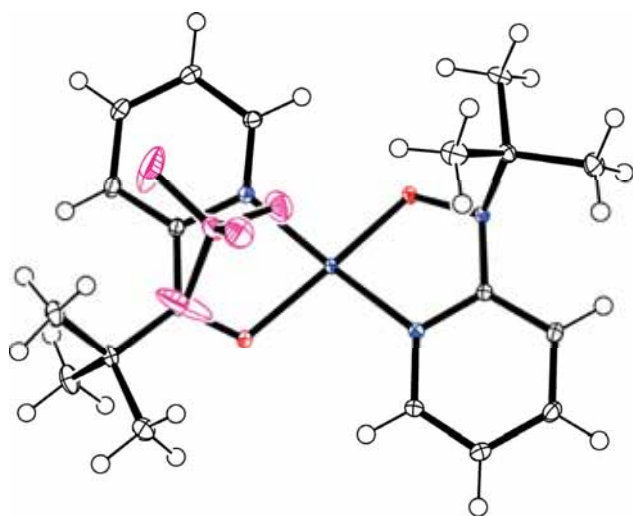


Fig. 1 50 K における **1** の構造

金属である Cu の周りのねじれが変化していた. これは Cu の磁性軌道である $3dx^2-y^2$ 軌道と配位子の π 軌道が直交する変化であり, 磁性と構造の相関が明らかになった.

実験においては温度変化データ収集に 2 シフトを要した. やはり, 産業的にはスループットを良くする必要を感じた. ヘリウム吹付け型装置を設置するのがこれに対する解であろう.