

高分解能X線回折を用いた有機物質の結晶構造解析

(東京工業大学大学院理工学研究科) ○藤井 孝太郎・植草 秀裕

問合先: E-mail uekusa@cms.titech.ac.jp

結晶構造解析による三次元の結晶構造・分子構造は物質の性質を理解・利用する上で不可欠である。特に粉末回折測定は結晶性材料を調べる基本的な測定として広く行われているため、粉末回折パターンからの結晶構造解析は非常に強力な手法となる。さらに微小結晶や双晶しか得られない材料や、熱・光相転移、結晶相反応により単結晶が壊れてしまう場合にもこの手法は適用可能であることから、粉末X線回折パターンからの結晶構造解析が注目されている。

チモールフタレインなどの有機色素分子は指示薬としてよく用いられており、環が閉じたラクトン構造(図1a)と環の開いたキノイド構造(図1b)の状態をとることが着色のメカニズムであると推定される。そこで本研究では、高分解能の粉末X線回折装置であるPF4B2の多連装型粉末回折計を用いて無着色チモールフタレイン粉末結晶から構造を決定し、無着色体の分子構造を調べた。

格子定数をDICVOL04で決定し、Pawley法による積分強度の抽出を行ったのちにシミュレーテッドアニーリング法による構造決定を行った。構造決定をラクトン型、キノイド型の両方のモデルで行ったところ、ラクトン型は Profile χ^2 : 29.29, Intensity χ^2 : 147.10 と実測データとよく一致したが、キノイド型では Profile χ^2 : 93.27, Intensity χ^2 : 389.96 と一致が非常に悪かった。この結果から、無着色チモールフタレイン結晶は、ラクトン型の分子からなる結晶であると決定した。このモデルをもとにリートベルト法による構造の精密化を行った結果を図2に示す。結晶中ではフェノール基とカルボニル基の水素結合により二量体が形成しており、これは類似化合物のフェノールフタレインでも見られる構造パターンであった。

以上の解析からチモールフタレインは無着色結晶中でラクトン構造をとることを初めて確認でき、高分解能粉末X線回折測定による結晶構造・分子構造解析の有用性を示す結果となった。

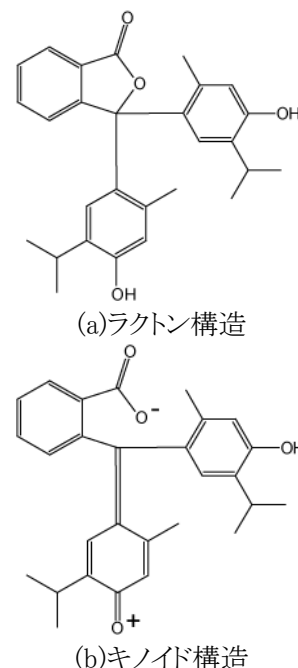


図1:チモールフタレイン

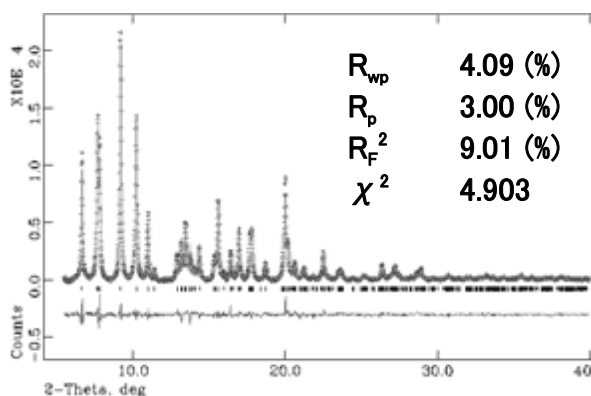


図2:リートベルト解析後のフィッティングパターン

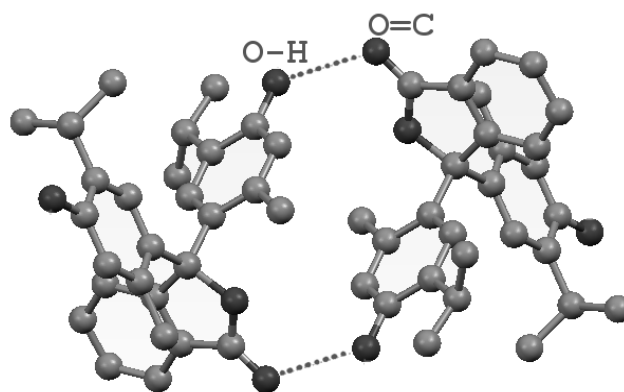


図3:結晶中におけるチモールフタレインの水素結合