

粉末 X 線回折法による固体有機化合物の分析

渥美 太郎*¹, 大毛 信吾*², 出川 強志*²

Analysis of Solid-State Organic Compounds by Powder X-Ray Diffractometry

Taro ATSUMI, Shingo OHKE and Tsuyoshi DEGAWA

Powder X-ray diffraction with laboratory equipment is commonly method for the investigation of inorganic materials as ceramics and metals. In this paper we report the analysis of organic compounds by the powder X-ray diffraction. The partially oriented X-ray diffraction patterns are obtained from powder samples of glucose, galactose, glycine and acetylsalicylic acid reagent. On the other hand, no oriented patterns are obtained from the samples which are hand-ground using an agate motor. All samples are identified by the ICDD PDF database.

KEYWORDS : Powder X-ray diffraction, Organic compound, Qualitative analysis

1. はじめに

粉末 X 線回折法は、主に金属、セラミックス等の無機材料に関する研究分野において、結晶性の粉末サンプルの同定や定性分析に広く用いられている¹⁾。最近では実験室レベルの粉末 X 線回折装置でも半導体アレイ検出器等の開発により、従来は困難であった測定が可能となった。さらに、コンピュータの高性能化、解析ソフトウェアの開発により、粉末 X 線のデータから未知の結晶構造を解析することも可能になった²⁾。

有機化学や生物化学の分野では、有機化合物の分子構造や結晶構造を明らかにするために、単結晶 X 線回折法が用いられてきた³⁾。しかし、この方法を用いて結晶構造解析を行うことができるサンプルは、良質の単結晶が得られるものに限られる。単結晶が得られない有機化合物に関しては、

高輝度放射光を用いた粉末 X 線回折法により、未知の結晶構造を解析することが可能である⁴⁾。

実験室系の粉末 X 線回折装置を用いた固体サンプルの分析は、無機、材料系の研究者以外にはあまり知られていないものと思われる。本研究では実験室系粉末 X 線回折装置の有機化学や生物化学への応用例を示すために、単糖の中からグルコースとガラクトース、アミノ酸の中からグリシン、アスピリンとして知られる非ステロイド性抗炎症薬であるアセチルサリチル酸の分析を行った。

2. 方法

試薬は D-グルコース、ガラクトース、グリシン、アセチルサリチル酸 (全て 和光純薬, 特級) を用いた。試薬は全て粉末状である。粉碎なしのサンプルと、メノウ乳鉢で所定の時間磨砕したサ

*1 物質工学科(Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering), E-mail: atsumi@oyama-ct.ac.jp

*2 技術室(Technical Office)

ンプルの粉末X線回折測定を行った。アセチルサリチル酸との比較として、アセチルサリチル酸を含む市販の鎮痛剤を乳鉢で粉砕したものをを用いた。測定にはPANalytical製X線回折装置Empyreanを用いた。入射X線としてCu K α 線を用い、Cu K β 線をNiフィルターにより除去した。Cu管球の加速電圧は45 kV、電流は40 mAとし、集中光学系、半導体1次元検出器を使用した。グルコース、ガラクトース、グリシンは 2θ が $5\sim 90^\circ$ の範囲でスキャンし、スキャンステップ時間を33.4 sとした。アセチルサリチル酸および市販鎮痛剤の測定は 2θ が $5\sim 70^\circ$ 、スキャンステップ時間33.4 sの条件で行った。

3. 結果および考察

3.1 グルコース、ガラクトース

図1にD-グルコースの粉末X線回折パターンを示す。試薬をそのままの状態測定したパターンが(a)、メノウ乳鉢で5分間粉砕したサンプルのパターンが(b)である。試薬は α -D-グルコースと β -D-グルコースの混合物となっていたが、全てのピークを α -D-グルコース(PDF 00-024-1964)で帰属することができた。どちらのX線回折パターンもメインピークは(1 1 1)であるが、粉砕していないサンプルは粉砕したものに比べて、(1 1 0)、(1 2 0)、(2 0 0)、(2 2 0)、(3 2 0)等のピーク相対強度が大きい。理由の一つとして、D-グルコースの試薬はサブミリメートルの角張った結晶状粉末なので、サ

ンプルホルダーへの充填の際に特定の面が配向したことが考えられる。

粉末X線回折測定の場合、サンプル粒径がピーク強度に影響する。また粗大結晶は再現性に影響する。再現性の良いピーク強度を得るためには、粒径は $0.5\sim$ 数 μm が良いとされている。ほとんどの無機化合物の場合、乳鉢を用いて粉砕することにより微粉末サンプルを調製することが可能であるが、有機化合物の場合、アモルファス化などの粉砕による機械的な影響が懸念される。D-グルコースをメノウ乳鉢で5分間粉砕した場合、特定の面の配向は見られなくなった。PDFカードにしたがって斜方晶系、空間群 $P2_12_12_1$ で指数付けし、格子定数を計算したところ、粉砕なしのサンプルが $a=1.036\text{ nm}$, $b=1.482\text{ nm}$, $c=0.499\text{ nm}$ 、粉砕したサンプルが $a=1.037\text{ nm}$, $b=1.485\text{ nm}$, $c=0.498\text{ nm}$ と値に変化は見られなかった。シェラー法により結晶子サイズを求めたところ、粉砕なしのサンプルが119 nm (標準偏差 47 nm)、粉砕したサンプルが92 nm (標準偏差 26 nm)と大きな変化は見られなかった。これらのことから、D-グルコースの場合、この程度の試料粉砕が結晶構造に与える影響はほとんどないと考えられる。詳細な結晶構造解析を行うためには正確なピーク位置と強度のデータが必要である。粉砕後のサンプルを篩で分級して粒径を均一にすることで、定性分析以外の定量分析や結晶構造解析への応用が期待できる。図2にガラクトースの(a)粉砕なし、(b)メノウ乳鉢で5分間粉砕したサンプルの粉末X線回折パターンを示す。両パターンともに、全てのピークを α -D-ガラクトース(PDF 00-029-1719)で帰属するこ

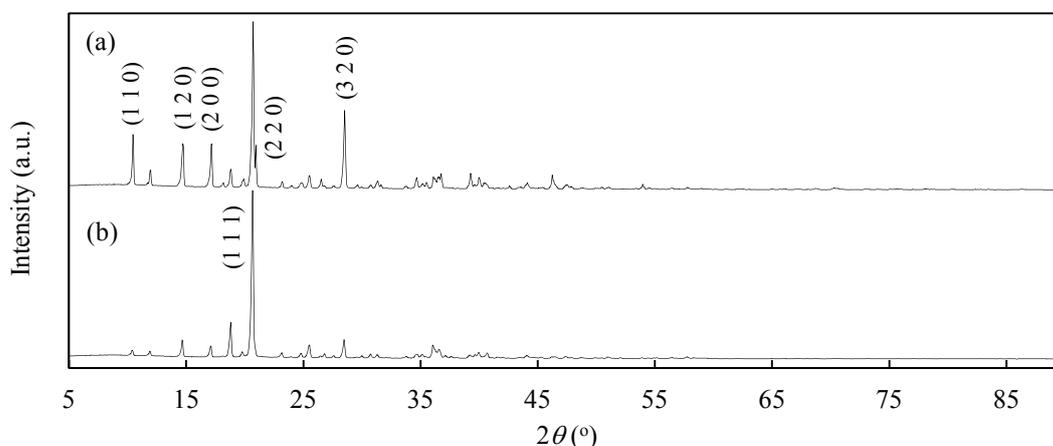


図1 D-グルコースの粉末X線回折パターン (a) 粉砕前、(b) 粉砕後。

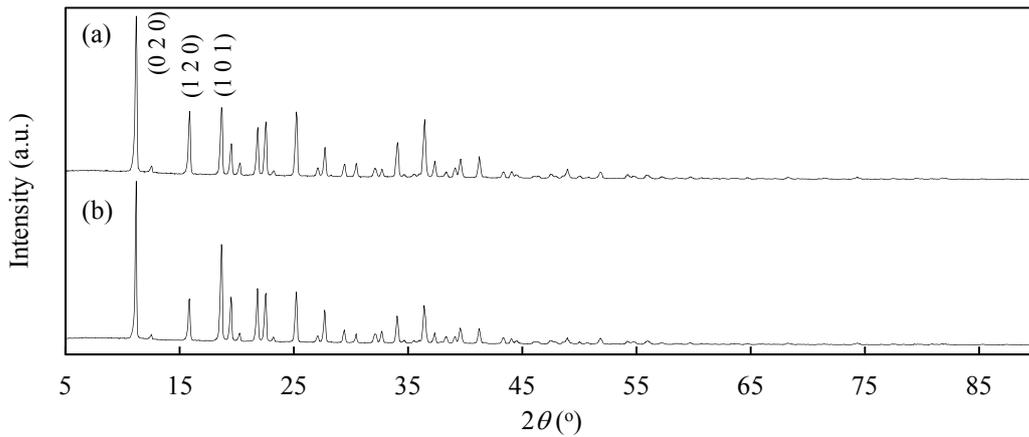


図2 ガラクトースの粉末X線回折パターン (a) 粉碎前, (b) 粉碎後.

とができた. PDF カードでは 2θ が 18.5° 付近の (1 0 1) のピークがメインピークになっている. 粉碎した (b) のパターンは粉碎なしの (a) と比較して, (1 0 1) のピークの相対強度がやや大きくなっているもののセカンドピークのみである. したがって, ガラクトースの場合, この粉碎条件は不十分であったと考えられる. PDF カードにしたがって斜方晶系, 空間群 $P2_12_12_1$ で指数付けし, 格子定数を計算した結果, 粉碎なしのサンプルが $a = 0.790 \text{ nm}$, $b = 1.575 \text{ nm}$, $c = 0.594 \text{ nm}$, 粉碎したサンプルが $a = 0.790 \text{ nm}$, $b = 1.576 \text{ nm}$, $c = 0.594 \text{ nm}$ と変化は見られなかった. シェラー法により求めた結晶子サイズも変化はほとんど見られなかった. ガラクトースの場合, 結晶構造解析を行うためには試料の粉碎条件をさらに検討する必要がある.

3. 2 グリシン

グリシンの場合も図3に示すように, (a) 粉碎なしと (b) メノウ乳鉢で 5 分間粉碎したサンプルの粉末X線回折パターンとのピーク相対強度比に大きな違いがみられる. ピーク角度は両パターンともに PDF カードの α -グリシン (00-032-1702) と一致した. グリシンの試薬もグルコース同様, 角張った結晶状の粒子であるため, サンプルホルダーへ充填する際に (1 1 0), (0 3 1), (0 4 0), (1 1 1), (2 0 0) などの特定の面が配向しているものと考えられる. 単斜晶系, 空間群 $P2_1/c$ で指数付けし, 格子定数を計算した結果, 粉碎なしのサンプルが $a = 0.546 \text{ nm}$, $b = 1.199 \text{ nm}$, $c = 0.511 \text{ nm}$, $\beta = 111.8^\circ$, 粉碎したサンプルが $a = 0.547 \text{ nm}$, $b = 1.199 \text{ nm}$, $c = 0.510 \text{ nm}$,

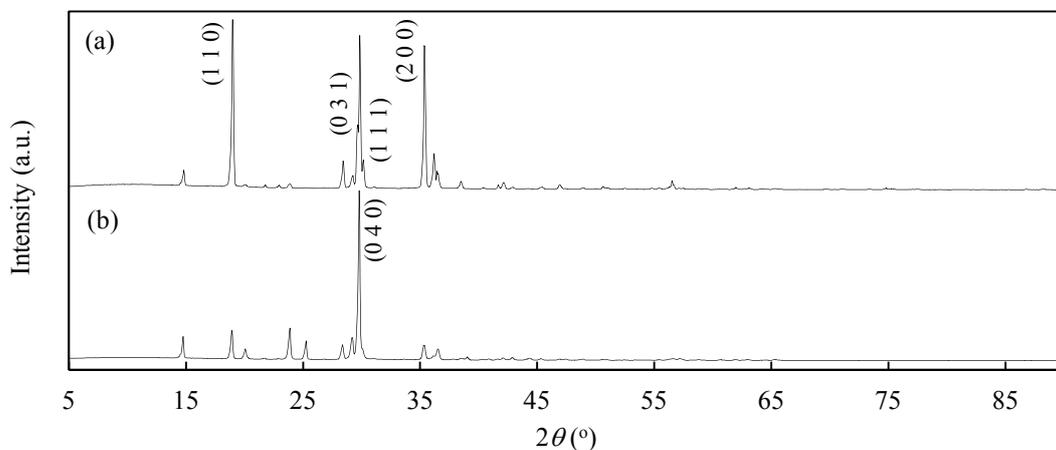


図3 グリシンの粉末X線回折パターン (a) 粉碎前, (b) 粉碎後.

$\beta=111.8^\circ$ と変化は見られなかった。シェラー法により求めた結晶子サイズも同程度であった。したがって、グリシンの場合も均一な粒径のサンプル調製ができれば、定量分析や結晶構造解析への応用が可能と思われる。

3. 3 アセチルサリチル酸

図4(a)に粉砕なし、(b)にメノウ乳鉢で5分間粉砕したアセチルサリチル酸の粉末X線回折パターンを示す。ピークはアスピリン(PDF 00-055-1657)で同定することができた。アセチルサリチル酸の試薬も角張った結晶状の粉末であり、(a)のパターンに見られるように(1 0 0)配向している。単斜晶系、空間群 $P2_1/c$ で計算した格子定数は、粉砕なしのサンプルが $a=1.145$ nm, $b=0.665$ nm, $c=1.141$ nm, $\beta=95.7^\circ$ 、粉砕したサンプルが $a=1.148$ nm, $b=0.659$ nm, $c=1.140$ nm, $\beta=95.7^\circ$ と同程度の値である。シェラー法により求めた結晶子サイズも同程度の値であった。したがって、均一な粒径のサンプル調製することで結晶構造解析が可能となるであろう。

図4(c)に市販の鎮痛剤の粉末X線回折パターンを示す。サンプルは錠剤をメノウ乳鉢で10分間粉砕した粉末である。(b)と(c)のパターンを比較して明らかなように、粉末X線回折法を用いることで薬に含まれるアセチルサリチル酸の

定性分析が可能である。単斜晶系、空間群 $P2_1/c$ で計算した市販鎮痛剤中のアセチルサリチル酸の格子定数は、 $a=1.148$ nm, $b=0.659$ nm, $c=1.143$ nm, $\beta=95.5^\circ$ となった。

4. 結論

実験室レベルの粉末X線回折装置を用いて、固体有機化合物の分析例を示した。本分析方法は固体有機化合物の相の同定や定性分析を容易に行うことができる。粒径のばらつきが少ない微細粉末サンプルを調製することで、結晶構造解析や定量分析へ応用することも可能であろう。

参考文献

- 1) B. D. Cullity : 新版 カリティ X線回折要覧, アグネ(1980)
- 2) 中井 泉, 泉 富士夫 編: 粉末X線解析の実際 第2版, 朝倉書店 (2009)
- 3) 平山 令明: 化学・薬学のためのX線解析入門, 丸善株式会社 (2006)
- 4) 津江 広人, 堀口 雅弘, 田村 類, 藤井 孝太郎, 植草秀祐: 粉末X線回折データを用いる有機化合物の結晶構造解析, 有機合成化学協会誌, Vol. 65, pp. 1203-1212 (2007)

【受理年月日 2016年 9月30日】

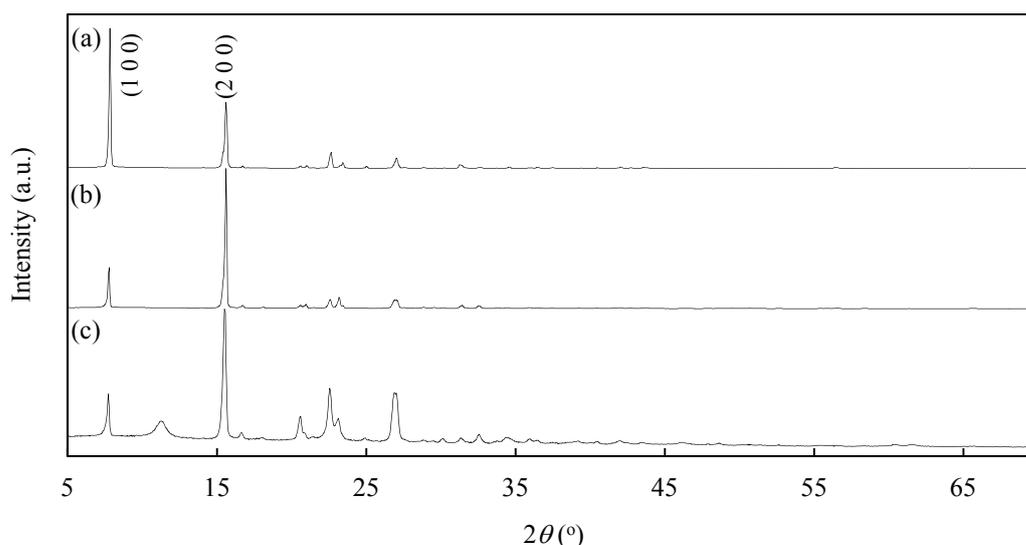


図4 アセチルサリチル酸の粉末X線回折パターン
(a)粉砕前, (b)粉砕後, (c)市販鎮痛薬。