

X線結晶構造解析による分子構造の Web 教材の開発

笠井 香代子¹, 山田 聖², 奈良 静²

宮城教育大学¹教育学部理科教育講座,²大学院理科教育専修

プラスチック製の模型や立体構造描画ソフトウェアなどによる分子モデル(模型)は教育現場に広く普及しているが、実際の分子の姿ではない。X線結晶構造解析は結晶中の原子の種類と位置を知ることができるため、分子構造そのものが得られる点において究極的な方法である。実際の分子構造を教育現場に普及させるために、X線結晶構造解析のデータより分子構造の Web 教材を開発した。本学授業での実践により、本教材の有効性が示された。

キーワード: 分子モデル、分子構造、X線結晶構造解析、Web 教材、化学教育

1. はじめに

初等・中等教育の理科において、科学に関する基本的な見方や概念として、主に「エネルギー」「粒子」「生命」「地球」を柱にしており、小学校でも空気や水を粒子で表すイメージやモデルが導入されている。この粒子概念から、中学校での原子・分子・イオンを経て高等学校以降の構造式に至る[1]。分子の構造式や、金属・イオン・分子などの結晶構造を理解する上で、視覚的な分子モデル(模型)が有効であることは言うまでもない。

現在まで最も普及しているプラスチック製の分子モデルは、原子を球、結合を棒で示す球棒モデル(ball-and-stick model)の HGS 分子構造模型(丸善出版株式会社により販売)である。最近では、プラスチック製の分子モデルの代わりに立体構造描画ソフトウェアによる 3D 分子モデルが用いられるようになっている。その中で最も歴史があり普及しているのが Chem 3D (PerkinElmer 社、バージョンにより ChemBio3D も)であり、化学・生物学および関連分野の研究において不可欠なツールの一つである。このほかにも、ChemSketch (ACD/Labs 社)や Avogadro[2]などのソフトウェアが広く使用されている。図1にはスクロース(C₁₂H₂₂O₁₁)の構造を示す。図1aは構造式描画ソフトウェアの ChemDraw

(PerkinElmer 社)で作成した。これを ChemBio3D に貼り付けて 3D 化した球棒モデルの立体構造を図 1b に示す。

プラスチック製の分子モデルやソフトウェアなどによるこれらの分子構造は、あくまでも「モデル」や「模型」であって、物質の本来の姿ではない。実際の物質中での原子は熱振動しているため、原子を等方的な球ではなく異方的な楕円体で描くのが正しい姿である。さらに、分子は孤立しているのではなく、隣接した分子同士で様々な相互作用があり、その相互作用が分子中の結合距離や結合角などに影響している。このように、分子モデルには実際の分子の姿を表わすのに限界がある。

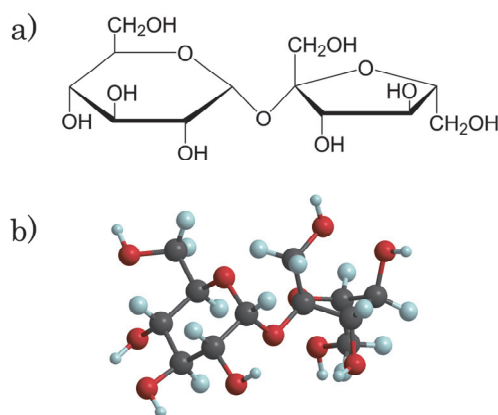


図1 スクロースの構造 a) ChemDraw による構造式 b) ChemBio3D による立体構造(球棒モデル)

原子・分子・イオンを直接「見る」ことができる手法として、X線結晶構造解析が最適である。結晶中では原子が三次元的に規則的に配列しており、X線を照射すると、原子核の周りの電子により散乱される。この散乱されたX線から結晶中の原子の種類と三次元的な位置が正確かつ精密にわかり、物質の構造を「見る」ことができる。物質の立体構造そのものが得られる点において、X線結晶構造解析は究極的な方法であると言える。そこで、実際の分子構造を教育現場に普及させるために、X線結晶構造解析装置で種々の結晶試料を測定し、得られた分子構造のデータをWeb上で公開した(<http://crystals.miyakyo-u.ac.jp/>)。また、この分子構造の動画を作成し、Web教材として公開した。さらに、これらの教材の評価を行うため授業実践を行った。

2. 分子構造のWeb教材の作成

2.1 X線結晶構造解析

教科書に掲載されている物質を中心に、以下の物質のX線結晶構造解析を行い、そのデータをWeb上に掲載した(2017年1月現在)。

- ・アセチルフェロセン
- ・アセトアニリド
- ・1-アダマンタノール
- ・塩化ナトリウム
- ・酒石酸カルシウム
- ・グラニュー糖(スクロース)
- ・ハイポ(チオ硫酸ナトリウム)
- ・ビタミンC(アスコルビン酸)
- ・フェロセン

測定装置は、Bruker AXS社製のCCD搭載単結晶X線構造解析装置 SMART APEX IIで、X線源としてMo管球を使用した(波長 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)。-153°Cあるいは-143°Cで測定したが、低温と高温での構造の差異を比較するために、スクロースは

-143°Cと23°Cでそれぞれ測定した。測定試料は必要に応じて再結晶した。構造解析はSHELXS-97およびSHELXL-2013[3]を用いて、最小二乗法により構造精密化を行った。水素原子以外は異方的に精密化した。

構造を描くのに必要なデータとして、SHELXLの解析結果であるresファイルをWeb上で公開している(表1)。これには、結晶の単位格子や対称操作、各原子の座標位置や熱振動楕円体で表現するための6つの異方性温度因子パラメータなどが含まれる。

2.2 結晶構造可視化ソフトウェア「VESTA」

このresファイルを結晶構造描画ソフトウェアで読み込めば、分子構造を可視化することができる。装置に附属しているソフトウェアや、DIAMOND(Crystal Impact社)やCrystalMaker(Crystal Impact社)などの市販のソフトウェアがあるが、いずれも高価であり、教育現場に導入するのは困難である。また、有料のMercury(ケンブリッジ結晶学データセンター、CCDC)は、研究教育用では無料でダウンロードおよび使用ができる[4]。しかし、ソフトウェアのダウンロードや使用に際しては日本語のサイトがないため、英語が理解できないとインストールするのが困難である。

そこで、日本で開発されたVESTAを使用することにした[5]。ダウンロードのサイトが日本語であり、メールアドレスや氏名などの登録を必要としないことから、教育現場でもインストールすることが比較的容易であると思われる。これも、研究教育などの非商用の用途には無料で使用できる。VESTA ver. 3.3.8は、本学情報処理センターの全端末(Win、Macの両方)にインストールされている(2017年1月現在)。

図2はスクロースの分子構造データをVESTAで可視化し、一分子のみを取り出したものである。水素以外の原子は熱振動楕円体で示してある。図2aと図2bは、それぞれ-143°Cと23°Cで測定したものである。

表 1 res ファイルの例

TITL sucrose in P2(1)						
CELL 0.71073 7.7366 8.6864 10.8431 90.000 102.960 90.000						
ZERR 2.00 0.0012 0.0014 0.0017 0.000 0.002 0.000						
LATT -1						
SYMM -x, y+1/2, -z						
SFAC C H O						
UNIT 24 44 22						
(途中省略)						
O1	3	0.958912	0.505649	0.672518	11.000000	0.014750 =
		0.016860	0.021320	-0.003430	0.006200	-0.000720
H1	2	0.851923	0.475179	0.653789	11.000000	-1.500000
O2	3	0.681338	0.650872	0.787602	11.000000	0.010520 =
		0.011700	0.016680	0.003660	0.002060	-0.001070
(途中省略)						
C1	1	0.951531	0.663856	0.709018	11.000000	0.015700 =
		0.015500	0.018580	0.001640	0.006650	-0.001450
AFIX 23						
H22	2	0.880960	0.722712	0.636854	11.000000	-1.200000
H21	2	1.073173	0.706773	0.728765	11.000000	-1.200000
AFIX 0						
C2	1	0.870341	0.684901	0.822927	11.000000	0.010200 =
		0.010330	0.016650	0.000980	0.002790	-0.000710
AFIX 13						
H20	2	0.886508	0.794387	0.851709	11.000000	-1.200000
AFIX 0						
(途中省略)						
HKLF 4 1 1 0 0 0 1 0 0 0 1						
END						

図 2b の 23°Cの方が明らかに大きな楕円体であり、高温では原子や分子の熱振動が大きいことを示している。また、同じ温度でも原子によって楕円体の大きさが異なり、特に赤で示した酸素原子では顕著である。それぞれの酸素に結合している原子を見ると、2つの炭素(黒)に結合しているものと、炭素と水素(水色)に結合しているものがあり、前者の楕円体の方が小さい傾向にある。これは、水素より重い炭素と多く結合している方が原子の熱振動が小さくなることを示している。

さらに、分子全体の構造に注目すると、図 1 と図 2 の立体構造は明らかに異なっている。実際の結晶中の構造である図 2 と比較して、図 1b は分子内および分子間の相互作用や分子のパッキングなどが全く考慮されていないのが理由の 1 つであろう。

2.3 分子構造結晶の動画の作成

VESTA には動画機能が含まれている。res ファイルを VESTA で読み込まなくとも分子構造が見られるように、図 2 の分子構造を縦と横にそれぞれ回転させた動画を作成し、Web 上で公開している。

3. Web 教材の授業実践

以下に本 Web 教材を活用した授業実践を示す。

- ・化学実験 I a: 理科教育専攻 2 年次必修 21 名
- ・化学実験 I b: 理科コース 2、3 年次必修 30 名
- ・化学実験 II: 理科教育専攻 3 年次選択必修 9 名
- ・化学特講: 教職大学院教科・領域専門科目 1 名

これらの授業では、結晶性の有機化合物や有機金属化合物に関する内容を扱っており、学生は装置を見学しながら単結晶 X 線構造解析に関する概要説明を受け、その後演習室で VESTA による分子構造

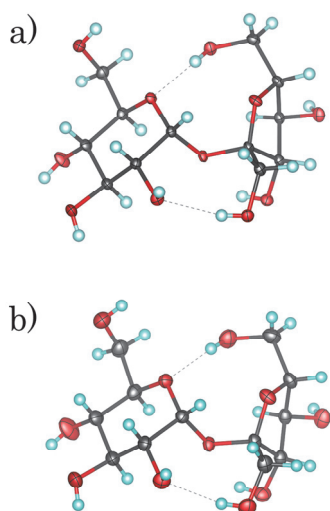


図 2 X線結晶構造解析によるスクロースの構造
(熱振動楕円体、確率 50%) a) -143°C b) 23°C

の演習を行った。授業実践後には、教材の評価のため、無記名式のアンケート調査を実施した(回答者 57 名、化学特講は実施せず)。

「VESTA を使用して見て、有機化合物や有機金属化合物に対する興味が高まりましたか」に対して、5段階評価のうち、「とても高まった」「かなり高まった」が 67%、「アニメーション教材を使用して見て、有機化合物に対する興味が高まりましたか」に対して、「とても高まった」「かなり高まった」が 70%と、肯定的な回答が約 7 割であり、興味関心を引き出すことに対する本教材の有効性が示された。

このほかに、自由記述欄に以下のような肯定的な回答があり、結晶や分子の構造を視覚的に捉えることの有効性や重要性を改めて認識できた。

- ・立体的な結晶構造を見ることで、理解が深まった。
- ・コンピュータを使うことで、目で分子の構造を理解できると思った。
- ・どんな結晶でも解析できるということは、自己的に作った結晶を解析して新しいものを生み出せるのではないかと思います。

一方で、「VESTA を使用して見て、有機化合物や有機金属化合物に対する理解が深まりましたか」と、

「アニメーション教材を使用してみて、有機化合物に対する理解が深まりましたか」に対しては、5段階評価のうち、「とても深まった」「かなり深まった」が、それぞれ 47%と 60%であった。理解度に関しては興味関心よりも肯定的な回答が低下しており、自由記述欄にも、「難しかった」「よくわからなかった」「日本語で解説があるとわかりやすいと思う」との回答があった。演習中にも VESTA が英語であることで操作に戸惑う受講生が見られたため、今後は日本語でわかりやすい説明を整備して、使用しやすい Web 教材に改善する予定である。

4. 参考文献

- [1] 文部科学省:中学校学習指導要領解説 理科編, http://www.mext.go.jp/component/a_menu/education/micro_detail/_icsFiles/afieldfile/2011/01/05/1234912_006.pdf (2008).
- [2] Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., and Hutchison, G. R.: Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J. Cheminformatics*, vol. 4, p. 17 (2012).
- [3] Sheldrick, G. M.: A short history of SHELX, *Acta Cryst.*, vol. A64, pp. 112-122 (2008).
- [4] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. and van de Streek, J.: Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 39, pp. 453-457 (2006).
- [5] Momma, K. and Izumi, F.: VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, pp. 1272-1276 (2011).