

結晶構造データベースを利用した分子および 結晶構造ICT教材の開発

伊藤 友広¹, 小原 浩平², 鎌田 康平², 笠井 香代子³

¹ 宮城教育大学教育学部中等教育教員養成課程理科教育専攻, ² 宮城教育大学教育学部初等教育教員養成課程理科コース,

³ 宮城教育大学理科教育講座

概要：当研究室では結晶構造に基づいた分子構造ICT教材の開発と普及を行ってきた。X線結晶構造解析装置で種々の結晶試料を測定して得られた分子構造の実測データや、それらのデータを結晶構造描画ソフトウェアで可視化した動画を教材として作成し、web上で公開してきた。しかし、現有装置では常圧で液体窒素の沸点から室温までの範囲でしか測定できず、また結晶を得るのが難しい場合もあり、中学校・高等学校理科の教科書に掲載されている物質の結晶構造データを入手するには限界があった。

これまでの実測データに加え、本研究では無償のデータベースより結晶構造データを入手し、分子および結晶構造ICT教材を開発した。これらの教材を物質の種類により分類し、web上に構築した教材ライブラリに掲載した。これらはwebブラウザ上で回転させて閲覧できる。通信環境を備えていなくても、あらかじめダウンロードして、PCやタブレットなどの付属アプリケーションにより使用できる。

キーワード：結晶構造, 分子構造, ICT教材, X線結晶構造解析, データベース

1. はじめに

現在の科学技術において、物質の構造を知るための最も強力な方法はX線結晶構造解析である。この方法では、原子や分子などが3次的に規則正しく配列している結晶にX線を照射し、散乱されたX線による回折像を解析することで結晶中の電子分布を知ることができる。これにより元素とその空間的位置の情報、すなわちイオンや分子の構造そのものが得られる(齋藤, 藤嶋 他 (2019); 齋藤, 2008; 松下, 2013)。

当研究室では、結晶構造に基づいた分子構造ICT教材の開発と普及を行ってきた。身の回りの物質や教科書に掲載されている結晶性物質を対象としてX線結晶構造解析を行い、得られた実測データや、それらのデータを結晶構造描画ソフトウェア(VESTAなど)で可視化した分子構造の動画などを分子構造ICT教材として公開してきた(笠井, 山田, 奈良, 2017; 笠井, 橋本, 鎌田, 藤原, 緑川, 高崎, 2019)。結晶ではない物質、例えばメタノールやエタノール、トルエンなどのように常温常圧で液体の物質には、結晶ス

ポンジ法を適用した(笠井, 戸田, 後藤, 高橋, 鎌田, 2019; 橋本, 齋藤, 笠井, 2020)。結晶スポンジ法は、分子レベルの細孔を持つ細孔性錯体結晶に目的の液体物質を取り込ませ、結晶構造の一部として取り込まれた分子やイオンの構造を得る方法である(猪熊, 藤田, 2013)。

しかし、この結晶スポンジ法で目的物質をすべて取り込めるとも限らず、結晶性物質でも測定可能な結晶を得るのが難しい場合があったり、現有装置では常圧で液体窒素の沸点(-196℃)から室温の25℃付近までの範囲でしか測定できないこともあり、中学校・高等学校理科の教科書に掲載されている様々な物質の結晶構造データを入手するには限界があった。

そこで、これまでの実測データに加えて、本研究では無償で利用できるデータベースより結晶構造データを入手し、結晶構造描画ソフトウェアで可視化したり、複数の方向から見た構造の回転動画を作成したりして、分子および結晶構造ICT教材を開発した。また、実測データによる既報の教材に関しても、結晶構造データ

を結晶構造描画ソフトウェアで閲覧しやすくするため、新たに編集した。これらの教材を、物質の種類により分類し、web上に構築した教材ライブラリに掲載したので報告する（研究室HP：<https://sites.google.com/staff.miyakyo-u.ac.jp/crystals/>）。

2. 結晶構造データベースと結晶学共通データ・フォーマット CIF

結晶構造データは単に物質の結晶構造を知るだけではなく、物質の物性を明らかにして、より優れた機能性を示す物質を開発する上で重要な手がかりの1つである。そのため、結晶構造データの共有化が早くから国際的に行われてきた。

有機化合物及び有機金属化合物に関しては、英国ケンブリッジ大学のケンブリッジ結晶学データセンター（The Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC）によって、1965年からデータベースの構築が開始された。これがケンブリッジ構造データベース（Cambridge Structural Database, CSD：<https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-core/components/csd/>）であり、2019年には100万件に達した。一方、無機結晶構造データベースとして代表的なものが、Inorganic Crystal Structure Database（ICSD：<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>）である。これは現在ドイツのFIZ Karlsruheと米国National Institute of Standards and Technology（NIST）で共同開発しており、20万件以上が含まれている。

さらに、2018年には、これらの2つのデータベースを無償で利用できる共通の検索サイト Access

Structures（<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>）が運用されるようになり、利便性が飛躍的に向上した。CSDは教育リソースも豊富であり、教育用構造サブセットには、現在700以上の結晶構造データが含まれており、リストの表形式データも入手できる（CSD Teaching Subset, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/educationalresources/csdteachingdatabase/>）。

このほかの無償の結晶構造データベースとしては、生体高分子以外の有機化合物、無機、有機金属化合物、鉱物の結晶構造データが登録されているCrystallography Open Database（COD：<http://www.crystallography.net/cod/>）や、鉱物を対象としたAmerican Mineralogist Crystal Structure Database（AMCSD：<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>）などがある（松下, 2013）。これらのデータベースを表1に示す。

これらのデータベースに登録されている個々の結晶構造データは、結晶学情報共通データ・フォーマットであるCIFファイル（Crystallographic Information File）の形式で記載されている。CIFファイルは、国際結晶学連合（International Union of Crystallography, IUCr）が定め、拡張子が「.cif」のテキストファイルである（平山, 2006；松下, 2014）。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、このファイルを入手して結晶構造描画ソフトウェアにより可視化することができる。

これらの4つのデータベースにおいて、CIFファ

表1 結晶構造データベース一覧（2021年1月18日確認）

主な対象物質	名称	略号	URL
有機化合物, 有機金属化合物	Cambridge Structural Database	CSD	https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-core/components/csd/
無機結晶	Inorganic Crystal Structure Database	ICSD	https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/
生体高分子以外の 有機化合物、無機、 有機金属化合物、 鉱物	Crystallography Open Database	COD	http://www.crystallography.net/cod/
鉱物	American Mineralogist Crystal Structure Database	AMCSD	http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php

イルの入手は2通りある。Access Structuresでは、電子メールアドレス、氏名、所属を入力してCIFファイルをダウンロードするのが基本である。一方、CODとAMCSDでは、webブラウザより直ちにCIFファイルをダウンロードできる。本研究では、登録されている物質やCIFファイル入手の利便性に応じて、これらのデータベースを利用した。

3. 結晶構造描画ソフトウェア VESTA

CIFファイルから結晶構造や分子構造を可視化できるソフトウェアとしては、市販のDIAMOND (Crystal Impact社)やCrystalMaker® (CrystalMaker Software社) などがあるが、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、CCDCが提供しているMercuryは、高度な機能を制限したバージョンであれば無償で利用できるが、ソフトウェアのダウンロードに際してはメールアドレスや氏名などの登録を必要とする。提供元は英国であり、最近ではwebサイトの翻訳機能が充実してきたとはいえ、英語のwebサイトを通じて登録やダウンロードなどを行わなければならない、教育現場への導入を躊躇する原

因の1つとなることが予想される(笠井, 山田, 奈良, 2017)。

そこで、これまでの研究と同様に、日本で開発されたVESTAを引き続き使用することにした(Momma, Izumi, 2011)。これは以前述べたように、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(笠井, 山田, 奈良, 2017)。Windows, macOS, Linuxの3つのOSで動作し、非商用の用途には無料で使用できる。

4. ICT教材の作成とライブラリの構築

中学理科および高等学校化学で学習する物質を中心として、そのほかに身近な物質や大学で学習する物質を教材作成の対象とした。表2に結晶構造データベースよりCIFファイルを入手して教材を作成した物質を示す。結晶中で目的とする物質のみではなく、複数の物質が含まれる複合体としての結晶データをもとに教材作成しているものもあるが、これはCIFファイルから目的の物質以外の原子の座標を削除して使用した。表3は、当研究室で以前測定した結晶のCIFファイルから、本研究で結晶構造データを新たに編集して

表2 結晶構造データベースより教材化した物質一覧 (2021年1月18日時点)

中・高 無機			中・高 有機	
二酸化炭素	ダイヤモンド	酸化カルシウム	フェノール	グルコース
過酸化水素	金	炭酸カルシウム	尿素	サリチル酸
二酸化ケイ素	二酸化マンガン	鉄	グリセリン	シュウ酸
黒鉛 (グラファイト)	(酸化マンガン (IV))	酸化マグネシウム	ニンヒドリン	フェノールフタレイン
水酸化カルシウム	アルミニウム	銅	アセチレン	フマル酸
水	氷	硫化亜鉛	アニリン	ベンゼン
フラーレン	銀	酸化マンガン (II)		

表3 実測データより教材化した物質一覧 (2021年1月18日時点)

中・高 有機		その他	
2-プロパノール ^{*2)}	トルエン ^{*3)}	アスコルビン酸 ^{1), 3)}	エチニルベンゼン ⁴⁾
<i>m</i> -キシレン ^{*3)}	ジメチルアニリン ^{*4)}	フェロセン ^{1), 3)}	アセチルフェロセン ^{1), 3)}
アセトアニリド ^{1), 3)}	スクロース (-143°C) ^{1), 3)}	酒石酸カルシウム ^{1), 3)}	1-アダマンタノール ^{1), 3)}
サリチル酸メチル ^{*3), 4)}	スクロース (23°C) ^{1), 3)}	タウリン ³⁾	
	ニトロベンゼン ^{*3), 4)}		

* 常温常圧で液体の化合物であり、細孔性錯体結晶に取り込んで測定した。

** 実測データの入手と教材化については、以下で一部既報である。1) 笠井, 山田, 奈良, 2017; 2) 笠井, 戸田, 後藤, 高橋, 鎌田, 2019; 3) 笠井, 橋本, 鎌田, 藤原, 緑川, 高崎, 2019; 4) 橋本, 齋藤, 笠井, 2020

ることもできるため、通信環境を備えていなくても、あらかじめダウンロードしてPCやタブレットなどのICT機器の付属アプリケーションにより使用できる。図3b)やc)の右のように、googleドライブ上ではテキストファイルのプレビュー表示ができないが、ダウンロードして使用するのに支障はない。



図3 web上の教材ライブラリの様子 a) トップページ
b) 中・高 無機のページ c) 中・高 有機のページ

5. まとめと今後の展望

2. で述べた CSD の教育用構造サブセットには、メタノールやエタノール、酢酸、ベンゼンなどのような基本的な物質の結晶構造が CIF ファイルとして含まれている。しかし、ファイルの内容がすべて英語であり、中学校や高等学校の教員や生徒が使用するには大きな障壁がある。さらに、これらの CIF ファイルには温度因子パラメーターが掲載されていないものが多い。当研究室では教材化において原子や分子の熱振動の様子を可視化できる温度因子パラメーターに注目しており、結晶性物質や細孔性錯体結晶を低温（液体窒素により冷却）と高温（室温）で行い、それぞれの温度での実測データを教材にしている（笠井，山田，奈良，2017；橋本，齋藤，笠井，2020）。今後も CSD の教育用構造サブセットやその他のデータベースからの CIF ファイルを有効に利用するとともに、実測データの収集も行う予定である。

また、今回報告した教材ライブラリでは、分子および結晶構造教材のみを掲載したが、今後はライブラリとして利用しやすくアップデートする予定である。閲覧者が入手したい物質を探しやすいように、それぞれのページの先頭に五十音索引を置く必要がある。また、それぞれの物質について、構造に関する教材以外にも、式量や外観、利用法などの概要を記載すれば、幅広い学びでの利用が期待できる。また、VESTA を通じて CIF ファイルを使用すれば、誰でも自由にこのような教材を作成できる。新型コロナウイルスの広がりの中で、ICT教材への期待が高まっており、今後も継続的にライブラリの充実を図る予定である。

6. 付記

本研究の一部は、公益財団法人日本化学研究会化学研究連絡助成金および宮城教育大学重点支援研究経費の支援により実施された。論文は、伊藤友広，小原浩平，鎌田康平，笠井香代子（2020）「結晶構造に基づいた分子構造ICT教材ライブラリの構築」『令和2年度化学系学協会東北大会講演予稿集』p.325 をもとに大幅にデータを追加した上で加筆修正し、伊藤が主に4.と5.の原案を、その他を笠井が執筆し、著者4名全員で加筆修正した。教材は伊藤・小原・鎌田が分担して作成した。ライブラリは伊藤が原案を作成し、小原と鎌田が修正した。これらの教材とライブラリは

笠井が監修した。著者全員が利益相反はない。

7. 参考文献

猪熊康英, 藤田誠(2013)「常識を覆す結晶構造解析『結晶スポンジ』法」『化学』Vol.68 (8), pp.35-40.
笠井香代子, 山田聖, 奈良静(2017)「X線結晶構造解析による分子構造のWeb教材の開発」『宮城教育大学情報処理センター研究紀要COMMUE』Vol.24, pp.15-18.
笠井香代子, 戸田雄哉, 後藤太成, 高橋美沙輝, 鎌田真衣(2019)「X線結晶構造解析によるアルコールの分子構造教材を目指した細孔性錯体の構築」『宮城教育大学紀要』Vol.54, pp.177-184.
笠井香代子, 橋本樹, 鎌田真衣, 藤原雄太, 緑川歩, 高崎大輝(2019)「X線結晶構造解析による分子構造ICT教材の開発」『日本科学教育学会研究会研究報告』Vol.34 (1), pp.51-54.
齋藤烈, 藤嶋昭 他19名(2019)『化学 改訂版』啓林館
齋藤勝裕(2008)『有機スペクトル解析』東京化学同人

関宏子, 石田嘉明, 関達也, 前橋良夫(2010)『有機構造解析』共立出版

橋本樹, 齋藤充志, 笠井香代子(2020)「細孔性錯体結晶による芳香族化合物の分子構造ICT教材の開発」『宮城教育大学情報処理センター研究紀要COMMUE』Vol.27, pp.41-44.

平山令明(2006)『第2版 化学・薬学のためのX線解析入門』丸善

松下能孝(2013)「結晶構造データベースと結晶学共通データ・フォーマット CIF について 1. 結晶構造データベース」『Journal of Surface Analysis』Vol.19 (3), pp.177-187.

松下能孝(2014)「結晶構造データベースと結晶学共通データ・フォーマット CIF について 2. 結晶学情報共通データ・フォーマット CIF」『Journal of Surface Analysis』Vol.21 (2), pp.71-81.

Momma,K.and Izumi,F.(2011)VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal,volumetric and morphology data,Journal of Applied Crystallography,Vol.44, pp.1272-1276.