平成9年度日本結晶学会賞受賞記念論文 有機結晶にみられる異常な結合距離に関する研究

東京大学大学院総合文化研究科 小川桂一郎

Keiichiro OGAWA: Unusual Bond Distances in Organic Crystals

Origins of the bond distance anomalies observed for the X-ray structures of a series of organic compounds are discussed in terms of molecular motion and reactions in crystals. The unusual shortening of the central bond in stilbene-type compounds has been ascribed to an artifact originated from molecular motion in crystals. The anomalous elongation of the central C—C bond in bi (anthracene-9,10-dimethylene) photoisomer has been ascribed to an artifact originated from a cycloreversion reaction in crystals.

1. はじめに

化学結合の長さ(結合距離)は、化学結合の性質と密接に関係しており、化学結合を特徴づける最も重要な量の一つである。その特徴は、結合の両端の原子の種類と結合の種類に応じてほぼ一定の値をとり、化合物の種類には依存しないことである。たとえば、C—C結合の結合距離は化合物を問わずおよそ1.54 Åであり、C=C結合は1.34 Å、C≡C結合は1.21 Åである。

結合距離を知るための方法はいくつかあるが、最も信頼性の高いのがX線結晶解析である。この方法によって、すでに15万種類以上の化合物の結晶構造が決定され、結合距離は±0.01~0.001 Å精度で得られている。その結果は、最も基本的な構造データとして、通常はそのまま受け入れられている。

ところが、X線結晶解析から得られる結合距離に著しい異常の見られることがある。そのような場合、その結合には何か特別のことが起こっている可能性があるため、多くの化学者が興味をもち、さまざまな説明が試みられてきた。しかし、うまく説明ができずに未解決のままになった事例が少なくない。私たちは、いくつかの場合に、その原因が結晶のなかでの分子の運動や反応にあることを突き止め、それが多くの化合物にもあてはまる一般的な現象であることを見いだした。

2. スチルベン類におけるC=C結合の異常な短縮

スチルベン(下図の化合物1)はC=C二重結合をもつ化合物の代表的なものであり、その構造と性質は多方面から詳細に研究されている。その結晶解析は古くから繰

り返し行われてきた。ところが、その中央のC=C結合の距離には不可解な点があった。この結合は、ベンゼン環と共役しているので、エチレンのC=C結合よりも長くなるはずである。ところが文献によると、室温で測定された結合距離は1.32 Åあって、エチレンよりも短い。しかし、誰もそのことについては言及していなかった。

私たちは、類似の化合物2(上図右)の場合にこの結合の短縮が際立っていることを見いだした。室温における中央のC=C結合の距離は1.283(3) Åなのである。これはエチレンのC=C結合よりも0.05 Åも短い。しかし、解析結果にはどこにもおかしいところはなかった。ORTEP図を見ても(図1)、熱振動楕円体の形と大きさはどの炭素原子についても、とくに目立った異常はなく、R因子も0.04程度にまで下がっている。炭素・炭素結合距離についての標準偏差も0.003 Å程度であり、問題となるような点はない。他の結合距離はすべて正常であった。

そこで、その原因を探るために、低温(118 K)での測定を行なったところ、中央のC=C結合距離は118 Kでは1.321(2) Åなり、室温に比べて0.04 Åも増大した。これ

296 K

118 K

図1 (E)-2, 2'-ジメチルスチルベン (2) の ORTEP 図. (ORTEP drawings of (E)-2, 2'-dimethylstilbene. The thermal ellipsoids are scaled to the 50 % probability level.)

とは対照的に他の結合距離には変化がなかった.¹⁾

X線結晶解析によって得られる結合距離が外見上短くなる現象はよくみられ、その補正法も知られている。それは、ふつうは分子全体が重心のまわりで剛体的な回転振動を行うモデル（剛体振動モデル）にもとづいて行われる。²⁾しかし、いまの場合にこのモデルを機械的に当てはめることはできない。このモデルによれば結合距離の異常はすべての結合に現れるはずであるが、実際には中央のC=C結合だけにしか現れなかったからである。

では、観測結果はどのように解釈したらよいのであろうか。それには、スチルベン分子のフレキシビリティを考える必要がある。スチルベン骨格に可能な大振幅の分子内運動はC-Ph結合の内部回転だけである。いま、結晶内でC-Ph結合のねじれ振動が起こる場合を考えると、それはベンゼン環の動きを最小に保ちながら起こるのであろう。そのようなねじれ振動においては、結晶格子に対するベンゼン環の向きが変化しない(図2)。その場合、中央のC=C結合は、その中心のまわりで回転振動を起こすことになり、エチレン炭素は円弧上を動く。ところが、X線回折によって観測されるエチレン炭素の位置は、円弧上ではなく、それよりも内側の点Pになる。このため、観測されるC=C結合の距離(PP'間距離)は、本当の距離(AA'ないしBB'間距離)よりも短くなる。振動の振幅が大きいほど、観測位置は円弧の内側にずれるので、温度が高いほど観測される結合距離は短くなる。図2からわかるように、このような回転振動は他の結合には起こらない。したがって、中央のC=C結合だけが外見上短く観測されるのである。同様の現象は他のスチルベン類についても観測された。結合距離の温度依存性から、中央のC=C結合距離は約1.35 Åあると推

図2 結晶中におけるスチルベン類のねじれ振動。上の図は分子全体の動きを示し、下の図は中央のC=C結合の動きだけを拡大表示したもの。(Torsional vibration of (E)-stilbenes in crystals. The upper picture shows the vibration of the overall molecule. The lower picture magnifies the movement of the central C=C bond.)

定した。³⁾

この解釈が正しいことは、スチルベン骨格を炭素鎖で縛った化合物(下図の化合物3)およびその類縁体の温度変化X線結晶解析を行うことによって、一層確かなものになった。⁴⁾これらの化合物においては、スチルベン骨格が炭素鎖で縛られているので、C-Ph結合のねじれ振動が抑制されている。このため、中央のC=C結合距離は温度によらず正常な値を示すと予想される。実際にこれらの化合物のX線結晶構造においては、C=C結合距離は温度変化を示さず(296 Kで1.362(3) Å, 120 Kで1.358(2) Å,) その値は孤立分子について理論計算から推定された値1.36 Åとほぼ一致した。

ケンブリッジ構造データベースを調べると、スチルベン類の中央のC=C結合は例外なしに1.35 Åよりも短

い. C-Ph 結合のねじれ振動によって中央の C=C 結合が外見上短縮されるのは, スチルベン類に一般的な現象であることが分かった.

3. 1, 2-ジフェニルエタンにおける C-C 結合の異常な短縮

1, 2-ジフェニルエタン(下図の化合物 4) の X 線結晶解析は 1930 年代から繰り返し行われ, 中央の C-C 結合距離は 1.50 Å 決定されていた. これは C(sp³)-C(sp³) 結合の標準値 1.54 Å 比べてかなり短いので, その原因をめぐってはいろいろな説が唱えられ, “未知の電子的効果” の可能性まで指摘されていた. さらに, この C-C 結合距離は, この σ 軌道とベンゼン環の π 軌道との相互作用 (through bond interaction) によって, 通常の C-C 結合よりもむしろ長くなる可能性すら指摘されていた.

私たちは, 温度変化 X 線結晶解析にもとづいて, 化合物 4 における C-C 結合の異常な短縮は, 結晶中における C-Ph 結合のねじれ振動のために引き起こされる外見上の結果であって, この C-C 結合距離は本当は 1.54 Å あることを示した⁹⁾(図 3). これから, この C-C 結合距離の異常を説明するのに, 特別の電子的効果や軌道相互作用を考慮する必要のないことが分かった.⁹⁾

図 3 結晶中における 1, 2-ジフェニルエタン (4) の構造とねじれ振動. (Molecular structure and torsional vibration of 1, 2-diphenylethane in crystals.)

4. 結晶中におけるアゾベンゼン類の配座変換

スチルベン型化合物の一種であるアゾベンゼン類では, スチルベンと同様のねじれ振動にくわえて, 立体配座の変換も起こっていることが温度変化 X 線結晶解析から分かった.⁷⁾

アゾベンゼン(上図の化合物 5) の結晶中には, 結晶学的に独立な 2 種類の分子 I, II が存在する. 分子 I には構造の乱れ (disorder) はないが, 分子 II には室温で配向の乱れのあることが知られていた (図 4 の左). この乱れは, 一部の分子が裏返しになって重なったような形になっている.

温度変化 X 線結晶解析を行ったところ, 分子 I では N=N 結合距離が温度の低下とともに増大した. これはスチルベン類における C-Ph 結合のねじれ振動と同様のねじれ振動に起因する外見上の現象であると解釈できる.

分子 II では, 室温では見られた乱れが低温になると消失したことから, この乱れはダイナミックなものであることがわかった. すなわち, 分子 II では, 分子の配向変化が起こっている. その配向変化は N-Ph 結合の内部回転によって引き起こされる配座変換によるものと考えられる (図 5). その動きは自転車のペダルを漕ぐときの動きにたとえられる (ベンゼン環がペダル). これは, 前節

図 4 結晶中におけるアゾベンゼン (5) の構造. 結晶学的に独立な 2 種類の分子 I, II がある. 室温では分子 II に構造の乱れがあるが, 低温では消失する. (Perspective views of azobenzene (5) in crystals. There are two crystallographically independent molecules I and II. Molecule II is disordered at room temperature. The disorder disappears with lowering the temperature.)

図5 結晶中におけるアゾベンゼン(5)の分子内運動と配座変換。(a)一方の配向にある分子(配座A)。(b)N-Ph結合のねじれ振動によって交換している2分子。(c)配座変換における途中の構造。(d)もう一方の配向にある分子(配座B)。(Illustrations of the intramolecular motion and conformational interconversion in the crystals of azobenzene (5). (a)View of a molecule with one of two orientations, conformer A. (b)Superimposed view of two molecules in the course of interconversion by the torsional vibration of the N-Ph bonds, during which the two benzene rings remain parallel to each other. (c)View of a transient conformation in the conformational interconversion. (d)View of a molecule with the other orientation, conformer B.)

で述べた結合距離短縮の原因となるねじれ振動において、その振幅が著しく増大して極限を超えた場合とみることができる。

スチルベン(1)の結晶にも同様な構造の乱れが見られ、それは温度の低下とともに消失する。したがって、スチルベン(1)の結晶においてもペダル運動による配座変換が起こっていることがわかる。このペダル運動による配座変換は、スチルベン型化合物の結晶に共通の一般的な現象であると考えられる。

一般に結晶中では分子は密に詰まっているので、その動きは微小振幅の振動や回転に限られると考えられがちであるが、実際には、分子の形が大きく変わる運動が起こっているのである。また、結晶の中の分子は意外とも思えるほどフレキシブルであることもわかる。スチルベン分子は孤立状態で非常にフレキシブルであることはよく知られている。もともとフレキシブルな分子は、結晶

図6 化合物6と7との間で単結晶を保ったまま進行する反応。(Crystalline state reaction between 6 and 7.)

の中に入っても、隙あらば動こうとしているといえよう。

5. ビ(アントラセン-9,10-ジメチレン) 光異性体におけるC-C結合距離の異常

図6に示した化合物6における中央のC(sp³)-C(sp³)結合(C9-C10')は1966年にX線結晶解析によって1.77 Åと決定され、以来、最長のC-C結合として多くの化学者の興味を惹きつけてきた。しかし、この結合が極端に長い原因は不明なままであった。私たちおよびSiegelらはこの化合物のX線結晶解析をやり直し、この結合の長さは1.77 Åではなく、1.66 Åであることを明らかにした^{8), 9)}

では、1.77 Åという異常な長さが観測されたのはなぜであろうか。化合物6は固体中暗所で徐々に図6に示した化合物7に変化することが知られている。すなわち、問題のC-C結合の開裂が固体中で進行するのである(図6)。私たちは、その開裂反応が結晶状態を保ったまま進行することを見いだした。したがって、化合物6のX線回折強度測定の際にこの反応が進行すれば、化合物6の結晶中に化合物7が混在することになり、測定結果にその影響が現れることになる。化合物7におけるC9、C10'間の距離(2.77 Å)は6(1.66 Å)に比べるとはるかに長いので、6の結晶中にごくわずかな7が混在するだけで、C9-C10'の距離は純粋な6に比べると長く観測される。このような7の混在による影響は、他の原子間距離にも見られた。化合物6において観測されたC9-C10'結合の異常な伸長は、単結晶を保ったまま進行する化学反応に由来していたのである。

6. おわりに

X線結晶解析は分子構造を決定するための最も信頼性の高い方法であり、その結果はほとんど無条件で受け入れられている。しかし、上で述べたように、その解釈を慎重に行わなければならない場合がある。そのようなケースは、結晶解析結果全体から見ればわずかなであろうが、見過ごされている例は他にもいろいろあると考えられる。異常な結合距離の有無は、その判断のための良い手掛かりとなる。

本稿では、結合距離の異常が結晶内の分子内運動や化学反応に起因する例を紹介したが、結合距離の異常の原因は他にもある。ある種の金属錯体について、結合距離が異なるだけの異性体(bond-stretch isomer)の存在が指摘され、いろいろな例が報告された。しかし、X線結晶解析結果の精密な検討から、それらは単結晶中に微量に含まれる不純物に由来する構造の乱れによるものであって、“結合距離異性”ではないことが明らかにされた。¹⁰⁾ 異常な結合距離が得られたときには、実験データを慎重に吟味する必要がある。

ここに述べた研究を進めるにあたっては、多くの方々のお世話になった。共同研究者の名前は引用文献共著者として記した。なかでも、故桜井敏雄先生は、ごく初期のころから問題の所在を指摘され、ご指導と励ましをくださった。鳥海幸四郎先生(姫路工業大学)には、低温でのX線回折測定についてご指導をいただいた。本研究の大半は、原田潤博士(CREST)が東京大学大学院在学中に行ったものである。厚く御礼申し上げたい。

文 献

- 1) K. Ogawa, H. Suzuki, T. Sakurai, K. Kobayashi, A. Kira, and K. Toriumi, *Acta Crystallogr.* **C44**, 505 (1988).
- 2) W. D. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **9**, 757 (1956). J. D. Dunitz, *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press: Ithaca, NY, **1979**; p.244.
- 3) K. Ogawa, T. Sano, S. Yoshimura, Y. Takeuchi, and K. Toriumi,

J. Am. Chem. Soc., **114**, 1041 (1992).

- 4) K. Ogawa, J. Harada, and S. Tomoda, *Acta Cryst.*, **B51**, 240 (1995).
- 5) J. Harada, K. Ogawa, and S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4476 (1995).
- 6) この点は理論計算からも支持されている。B. Kahr, C. A. Mitchell, J. M. Chance, R. VernonClark, P. Gantzel, K. K. Baldrige, and J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4479 (1995).
- 7) J. Harada, K. Ogawa, and S. Tomoda, *Acta Crystallogr.* **B53**, 662 (1997).
- 8) J. Harada, K. Ogawa, and S. Tomoda, *Chem. Lett.*, 751 (1995); J. Harada, K. Ogawa, and S. Tomoda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **277**, 119 (1996).
- 9) T. R. Battersby, P. Gantzel, K. K. Baldrige, and J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 845 (1995).
- 10) G. Parkin, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 455 (1992). G. Parkin, *Chem. Rev.*, **93**, 887 (1993).

プロフィール

小川桂一郎 Keiichiro OGAWA

東京大学大学院総合文化研究科関連基礎科学系

〒153-8902 東京都目黒区駒場3-8-1

e-mail: ogawa@ramie.c.u-tokyo.ac.jp

最終学歴：東京大学大学院理学系研究科化学専門
課程博士課程中退

専門分野：有機固体化学，物理有機化学

現在の研究テーマ：結晶中の有機分子の動き