HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	C-H…O水素結合：有機結晶の構造制御を目指して
Author(s)	川俣, 純
Citation	電子科学研究, 5, 71-72
Issue Date	1998-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/24415
Type	bulletin (article)
File Information	5_P71-72.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

C-H…O水素結合
-有機結晶の構造制御を目指して-

量子機能素子研究分野　　川俣　純

C-H…O水素結合は、有機結晶の構造に様々な影響を与えていることが指摘されはじめている。我々は、X線により共役ケトン化合物の結晶構造を解析した結果、これら化合物においてもC-H…O水素結合が分子配列決定の舵取り役として重要な役割を果たしていることをはじめて明らかにした。

1　はじめに

近年、π電子共役系をもつ分子を用いた、様々な機能性材料の開発が盛んに行われている。優れた機能の発現には、構成要素となる分子の性能を高める事は勿論、個々の分子のもつ性質を十分に生かせるように結晶中で分子が配列することが要求される。

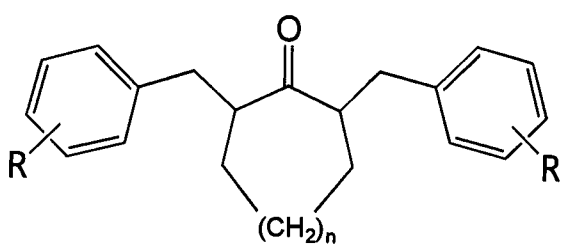
有機結晶中の分子配列を決定する要素としては、(1) 最密充填則、(2) 水素結合 (O-H…O、N-H…O など) ネットワーク、(3) 静電エネルギーの3つが古くから知られている。しかし、有機分子の形状は複雑で、これらの要素を満たした上でも取りうる分子配列が幾通りもあるため、任意の物質の結晶構造を予測することは未だ不可能である。

2　C-H…O水素結合とは?

近年、結晶構造データベースの統計的解析や、IR・NMRなどによる研究に立脚し、C-H…X (X=O、N、ハロゲンなど) 間に引力的な相互作用があることを示唆する報告が相次ぎ、議論を呼んでいる[1]。この相互作用は、エネルギー的には極めて微弱であるものの、旧知の水素結合 (O-H…O、N-H…O など) と、幾何学的・分光学的特徴などの点で酷似している事から、「C-H…X水素結合」[1] と命名され、その存在が広く受け入れられつつある。C-H…X水素結合は、前述の結晶構造を決める3要素を満たした幾通りもの分子配列の中から、ある特定の配列を導く舵取り役として重要な役割を果たすことも指摘されている。[1]

3　BBCA誘導体

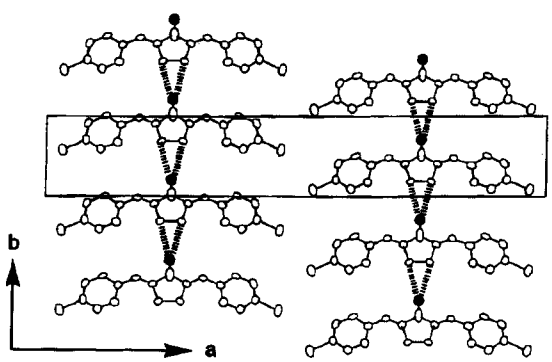
当研究分野ではこれまでに、ビス (ベンジリデン) シクロアルカノン (BBCA) 誘導体 (構造式) が極めて高い確率で対称中心を持たない結晶構造をとり、2次非線形光学材料の基本骨格として優れていること[2]、および、その2次非線形光学特性が極めて優れていること[3,4]を明らかにしてきた。



構造式、BBCA誘導体

BBCA誘導体の分子は、多少なりとも折れ曲がった形状のため、最密充填則に従えばある程度高い確率で対称中心を持たない結晶構造をとることが期待されてはいた。しかしながら、分子の折れ曲がりの度合いが小さいシクロペンタノン誘導体も極めて高い確率で対称中心を持たない結晶構造をとるため、BBCA誘導体の結晶構造の特徴を最密充填則だけでは十分に説明できなかった。そこで、BBCAの結晶構造の特徴をより詳しく調べるために、10種類の誘導体についてX線による結晶構造解析を行った。

得られた結果の一例として、2,5-bis(4-bromobenzylidene)cyclopentanone(BrBCP)のパッキングを図に示す。分子間のshort contactに着目し、解析した結晶構造を注意深く検討したところ、図中に点線で示した、カルボニル基の酸素と隣接する分子のシクロアルカノン環上のsp^2炭素に隣接するsp^3炭素との間にC-H…O分子間相互作用が存在することを、10誘導体のうち8誘導体から共通に発見した。特に、sp^3炭素周辺の立体障害が少ないシクロペンタノン(BBCP)誘導体については、解析した5種すべての誘導体にこの分子間相互作用が認められ、そのC…O距離は3.29～3.37 Åと酷似した値であった。このC-H…O分子間相互作用により、BBCA分子は図に示したような1次元鎖を形成し、head-to-tail型のパッキングとなるため、対称中心を持たない結晶構造をとりやすいものと考えられる。



図、BrBCPのパッキング

分子構造が似ている既知の物質とBBCA誘導体の物理化学的性質の比較より、このC-H…O分子間相互作用は、最近報告が相次いでいるC-H…O水素結合の一種であるとの結論に至った。この発見は、sp^3炭素とカルボニル酸素間という弱いプロトンドナーとアクセプター間でもC-H…O水素結合が存在し、結晶中の分子配列決定に作用していることを示した最初の研究である。

4 類似化合物の結晶構造

共役ケトン化合物は、2次の非線形光学材料として適した結晶構造をとる例が多いことが知られていたが、その理由の明確な説明はなされていなかった。そこで、2次の非線形光学材料として報告されている他の共役ケトン化合物の、X線による結晶構造データを注意深く再検討した。その結果、他の共役ケトンの結晶構造からも、BBCA誘導体と同様のC-H…O水素結合が高頻度で見いだされ、C-H…O水素結合が対称中心を持たない結晶構造発現に関係していることがわかった。

5 おわりに

本研究では、共役ケトン化合物の結晶構造の特徴が、C-H…O水素結合の概念を導入することでかなり説明できることを明らかにした。だが、与えられた任意の分子について、その結晶構造を予測する手法の確立までの道は未だ険しい。電荷移動相互作用、配位結合などの局所的なエネルギーの取り扱いや、分子の変形の自由度に関する考察など、まだまだいくつもの難関を乗り越えなければならないだろう。しかし現在、我々も含めた多くの研究者による地道な努力が続けられており、今後道は徐々に開けていくものと考えられる。

本研究は、理学研究科、稲辺保教授との共同研究である。この場を借りて厚くお礼申し上げます。

[参考文献]

[1] Desiraju, J. R., Acc. Chem. Res. 1991, 24, 290-296.

[2] Kawamata, J., Inoue, K., et.al. Jpn. J. Appl. Phys. 1992, 31, 254-258.

[3] Kawamata, J., Inoue, K., Inabe, T. Appl. Phys. Lett. 1995, 66, 3102-3104.

[4] Kawamata, J., Inoue, K., Inabe, T., Kiguchi, M., Kato, M., Taniguchi, Y., Chem. Phys. Lett. 1996, 249, 29-34.