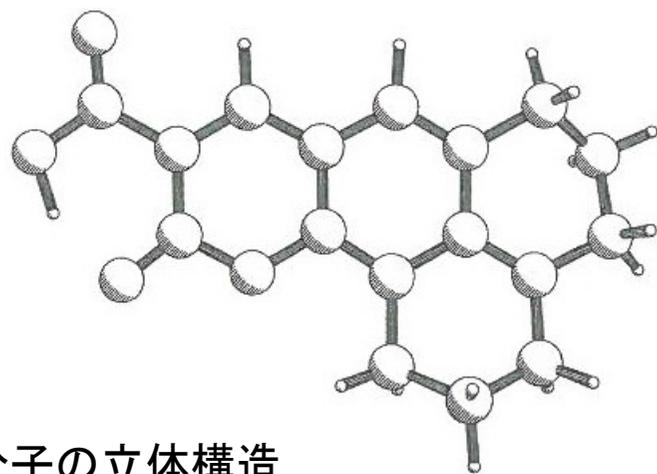
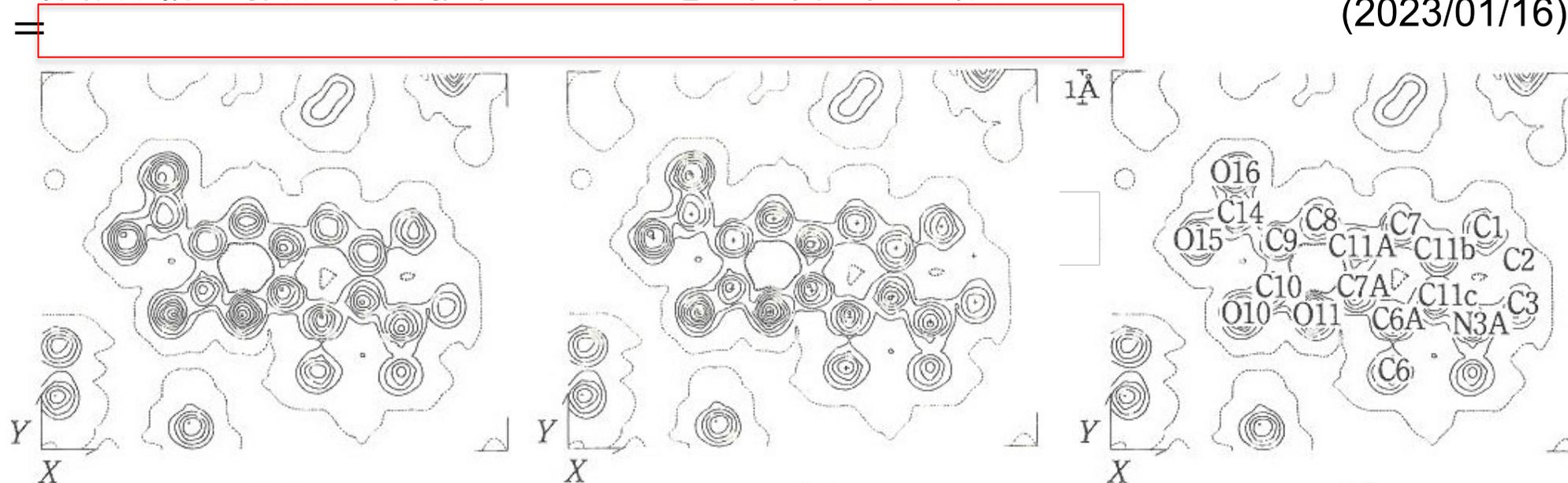


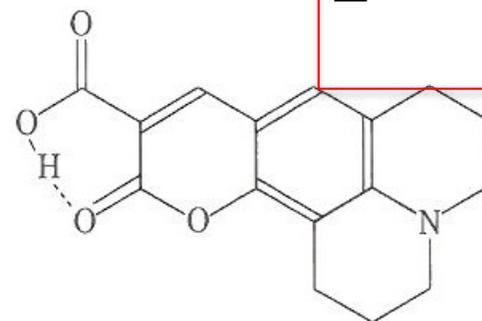
X線結晶構造解析 = 電子密度が高い場所を見つける

X線結晶構造解析から直接わかるのは電子密度の高い場所

有機分析化学第13回
(2023/01/16)



分子の立体構造



明らかになった構造式

質問用フォーム
(後ほどまとめて回答します)



<https://forms.gle/xM8YRhLfjJG7azjU9>

結合パラメータ(距離・角度・ねじれ角)

分子の3次元構造を示すためのパラメータは3種のみ

(xyz座標でも良いが、わかりにくいので原子間の距離・角度・ねじれ角を考える)

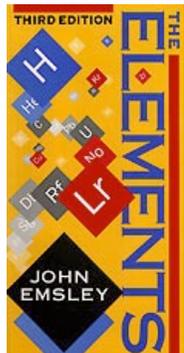
結合距離

通常の有機化合物では原子間距離が

表 3-2 共有結合半径(Å)

| | | | |
|---|------|----|------|
| H | 0.37 | S | 1.04 |
| C | 0.77 | F | 0.72 |
| N | 0.74 | Cl | 0.99 |
| O | 0.74 | Br | 1.14 |
| P | 1.10 | I | 1.33 |

同周期では



共有結合半径やイオン半径
その他の原子の性質に関わる
物性値が集められた本
Emsley, J., *The Elements*. 3rd ed.
Oxford University Press:
New York, 1998.
ISBN: 9780198558187

その他、典型的な結合距離

C-C 1.54 Å, C=C 1.33 Å

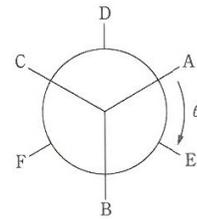
C-O 1.43 Å, C=O 1.20 Å など

教科書p34に大きな表あり

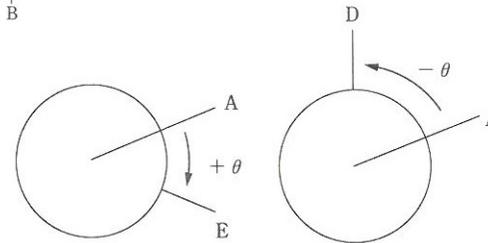
結合角

sp^3 109.5° , sp^2 120° , sp 180° など

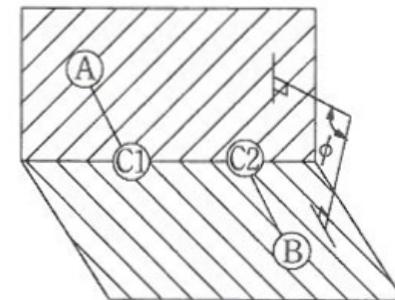
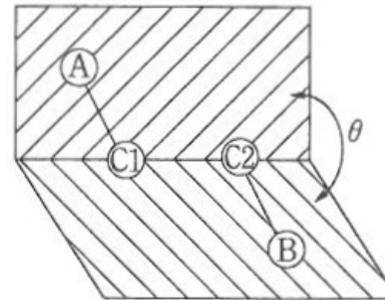
ねじれ角



Newman投影図において
手前から奥の原子を見たときの角度
右回りが正の値となる



ねじれ角と二面角



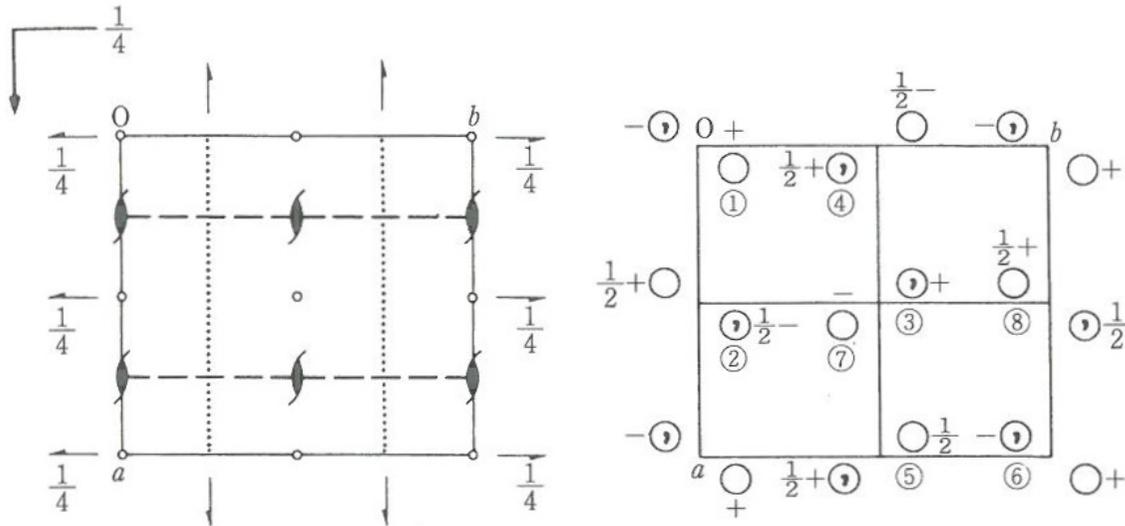
二面角 = 180° - ねじれ角

分子構造と対称性

ベンゼンの15Kにおける結晶解析結果

Orthorhombic, 空間群Pbca, $a = 7.360 \text{ \AA}$, $b = 9.375 \text{ \AA}$, $c = 6.703 \text{ \AA}$

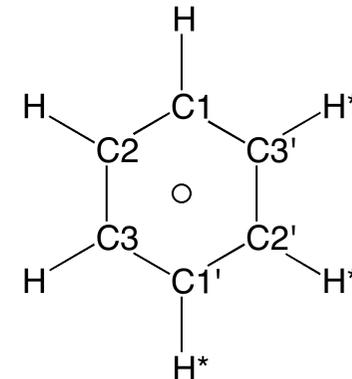
空間群Pbcaにおける対称操作 空間群Pbcaにおける等価位置



この単位格子中には以下の6原子が
繰り返し単位として含まれるのみ



対称心についてこの6原子の
対称操作を行うと...

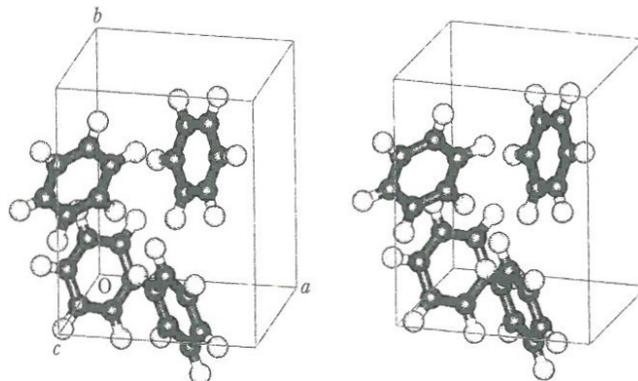


等価位置に同じ分子内の別の原子が存在

=

$\frac{1}{4}$ は紙面より $\frac{1}{4}$ の高さにある c 軸に垂直な a 軸方向への映進面
 --- は ab 面 (紙面) に平行に進む b 軸方向への映進面
 は ab 面に垂直に c 軸方向への映進面
 () は c 軸方向のらせん軸, - は a および b 軸方向のらせん軸を示す。
 b 方向のらせん軸は紙面より $\frac{1}{4}$ の高さにある。
 ○ は対称心を示す。

ベンゼン(Pbca)の単位格子(ステレオ図)

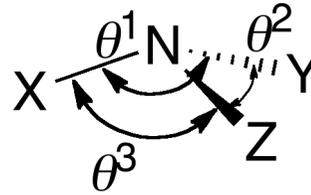
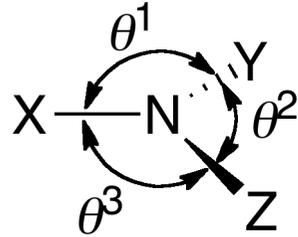


分子の平面性の評価

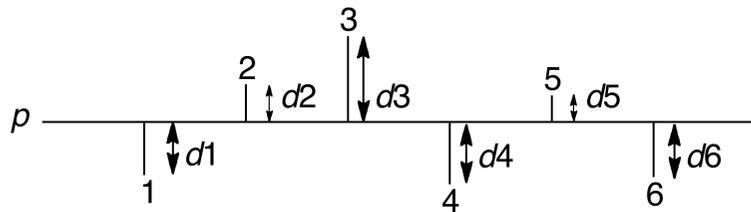
結合角の和で判定: sp^2 混成の原子の平面性

1つの原子から3つの結合が出ている場合

結合角の和が 360° であればその原子は平面である

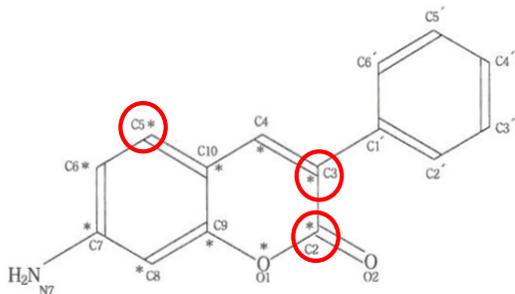


4個以上の原子からなる環構造の平面性:



Σd^2 が最小になる平面 p を計算し、 p から各原子までの距離を数値で表す

例: 7-アミノ-3-フェニルクマリン



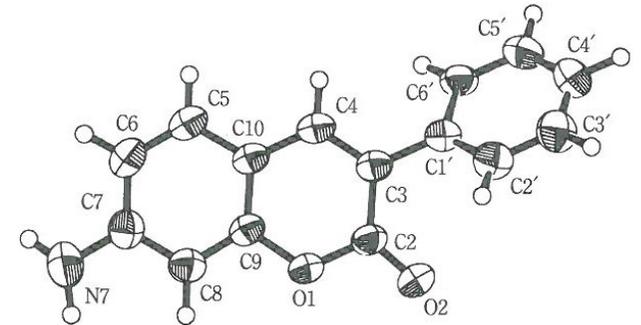
Tableより赤で示された原子が平面から比較的多くずれている

(a) クマリン骨格平面

| 最適平面の計算に含めた原子 | 最適平面からの変位(Å) | 標準偏差(Å) |
|---------------|--------------|---------|
| O1a | -0.003 3 | 0.001 5 |
| C2a | 0.036 1 | 0.002 0 |
| C3a | -0.027 8 | 0.001 9 |
| C4a | -0.004 8 | 0.002 0 |
| C5a | 0.015 5 | 0.002 2 |
| C6a | 0.008 7 | 0.002 3 |
| C7a | -0.009 3 | 0.002 2 |
| C8a | -0.010 7 | 0.002 1 |
| C9a | -0.003 6 | 0.001 9 |
| C10a | 0.006 8 | 0.001 8 |

最適平面の計算に含めない原子

O2a 0.149 6
最適平面からの平均変位=0.012 6 Å
 $\chi^2=694.1$

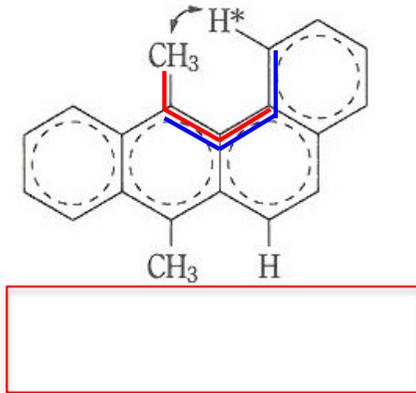


フェニル基はねじれ角で -49° 傾いている

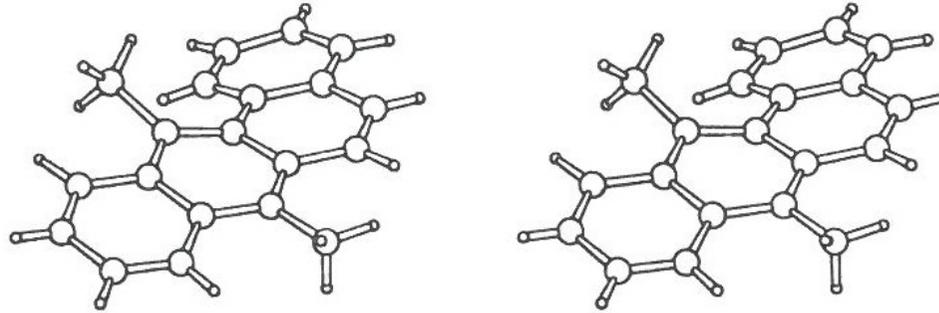
立体歪みのある分子構造

立体歪みのある分子は構造全体で歪みを少しずつ吸収する

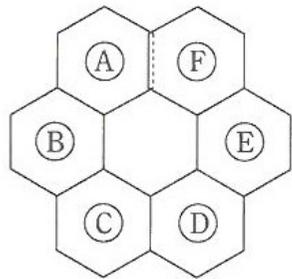
例: 7,12-dimethylbenz[a]anthracene



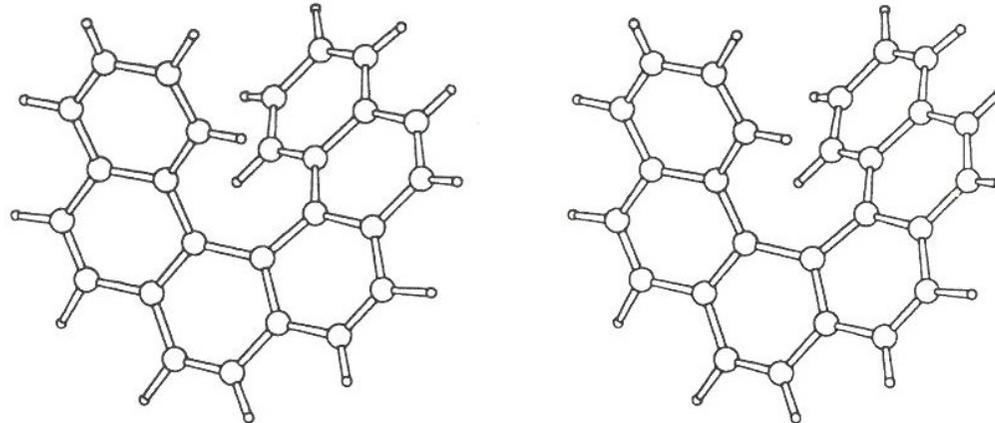
ステレオ図



例: hexahelicene



ステレオ図



ステレオ図を見て、どのねじれ角で歪みを吸収しているかを考えよ

結晶中での分子間相互作用

判定基準: van der Waals半径の和

表 5-1 種々の原子の van der Waals 半径 (Å)

Pauling¹⁾ による値と Bondi²⁾ による値 (カッコ内) を示した。

Bondi はさらに、芳香環の H に 1.00 Å, ベンゼン環に垂直方向の C に 1.77 Å を提案している。

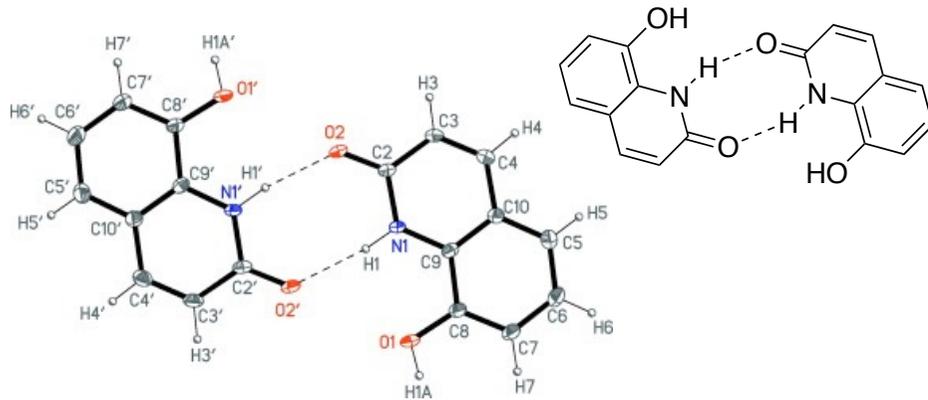
| | | | | | | | | | | |
|----|------|--------|---------------|---------------|--------|----|------|--------|----|--------|
| H | 1.2 | (1.20) | N | 1.5 | (1.55) | O | 1.4 | (1.52) | C | (1.70) |
| F | 1.35 | (1.47) | P | 1.9 | (1.80) | S | 1.85 | (1.80) | Si | (2.10) |
| Cl | 1.8 | (1.75) | As | 2.0 | (1.85) | Se | 2.0 | (1.90) | | |
| Br | 1.95 | (1.85) | Sb | 2.2 | (2.10) | Te | 2.2 | (2.06) | | |
| I | 2.15 | (1.98) | [メチル基の半径 2.0] | [芳香環の厚みの 1/2] | 1.70 | | | | | |

1) L. Pauling, "The Chemical Bond", Cornell University (1967).

2) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68, 441 (1964).

van der Waals 半径は共有結合半径に比べて大きく比較的遠くにあると思われる原子同士でも相互作用していることが多い

弱い分子間相互作用の例: 水素結合



J. Mol. Struct. **2012**, 1008, 88.

X線結晶構造解析では水素原子の位置を完全に決定できることはまれ

表 5-3 N-H...X および O-H...X 水素結合の距離 (N(O)...X) とその範囲

| 結 合 | 平均 (Å) | 範囲 (Å) |
|----------------|--------|-----------|
| N-H...N | 3.10 | 2.88~3.38 |
| N-H...O | | |
| アンモニア | 2.88 | 2.68~3.24 |
| アミド | 2.93 | 2.55~3.04 |
| アミン | 3.04 | 2.57~3.22 |
| N-H...F | 2.78 | 2.62~3.01 |
| N-H...Cl | 3.21 | 2.91~3.52 |
| N-H...Br | 3.37 | 3.28~3.44 |
| O-H...N | 2.80 | 2.62~2.93 |
| O-H...O | | |
| オキシム, 無機酸 | 2.58 | 2.44~2.84 |
| カルボン酸 | 2.63 | 2.45~2.75 |
| 有機・無機物両方に含まれる水 | 2.71 | 2.49~3.07 |
| アルコール | 2.74 | 2.55~2.96 |
| 無機物に含まれる水 | 2.75 | 2.49~3.15 |
| 有機物に含まれる水 | 2.80 | 2.65~2.93 |
| 水酸化物 | 2.82 | 2.36~3.36 |
| O-H...Cl | 3.07 | 2.86~3.21 |
| O-H...Br | 3.30 | 3.17~3.38 |

データの正しさ

結晶解析の正しさ(R因子・重み付けR因子・goodness of fit)

$$R = \frac{\sum ||F_o(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})||}{\sum |F_o(\mathbf{h})|}$$

\mathbf{h} : hklの整数の組をベクトルで表現している

F_o : 実測の結晶構造因子

F_c : 現在求めた構造の結晶構造因子

実測値と理論値の差を取っているので

理想的には0に近づいていくはず

実際は0.1を切ると確からしい構造であると言える

$$Rw = \left(\frac{\sum w(\mathbf{h})(|F_o(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})|)^2}{\sum w(\mathbf{h})|F_o(\mathbf{h})|^2} \right)^{1/2} \quad w(\mathbf{h}) = 1/\sigma^2(F_o(\mathbf{h})) : \text{各測定データの重み係数}$$

σ : データの分散

こちらはR因子に測定データごとの重みをつけたもの

$$S = \frac{\sum (|F_o(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})|) / \sigma(\mathbf{h})}{n - m}$$

$\sigma(\mathbf{h})$: データの分散
 n : 反射の数
 m : 精密化に使った変数の数

S (goodness of fit: GOF)の値が1に近ければ

求めた分子構造は正しいと言える

結合距離・角度・ねじれ角の正しさ

原子位置の標準偏差 → 距離・角度・ねじれ角の標準偏差

例: 95%以上の確率でこの範囲に真の値がある

| | | |
|------------------|--|---|
| C1-C2 1.513(4) Å | 1.513 ± 0.004 × 1.96 = 1.505 ~ 1.521 Å | } |
| C2-C3 1.505(4) Å | 1.505 ± 0.004 × 1.96 = 1.497 ~ 1.513 Å | |
| C3-C4 1.545(4) Å | 1.545 ± 0.004 × 1.96 = 1.537 ~ 1.553 Å | |

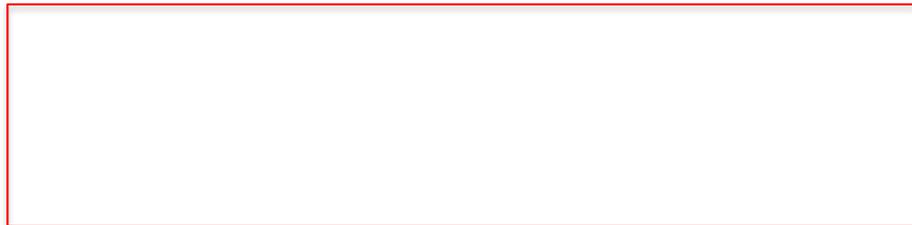


表 6-1 正規分布

x という量がその平均値から+, - どちらかの方向に $q\sigma$ 以上離れて存在する確率を p とする。

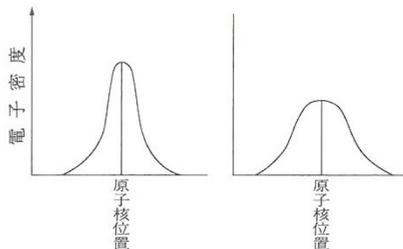
| p | q | p | q |
|------|-------|--------|------|
| 1.00 | 0.000 | 0.30 | 1.04 |
| 0.90 | 0.126 | 0.20 | 1.28 |
| 0.80 | 0.253 | 0.10 | 1.65 |
| 0.70 | 0.385 | 0.05 | 1.96 |
| 0.60 | 0.524 | 0.01 | 2.58 |
| 0.50 | 0.674 | 0.001 | 3.29 |
| 0.40 | 0.842 | 0.0001 | 3.89 |

原子の運動性: 温度因子とORTEP図

温度因子

結晶中では原子は静止しているわけではない

運動の幅は絶対温度の上昇と共に大きくなる



原子があまり運動していなければ
(より低い温度にあれば)
原子核位置があまり変わらない
= 内殻電子は狭い範囲に収まる

原子散乱因子 f_0 に電子密度の偏りを示す項を入れる

$$f = f_0 e^{-M} \quad M = B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$$

この際の sin 関数にかかる係数 B を温度因子と呼び、原子位置の平均二乗変位を $\langle u^2 \rangle$ としたら右式に

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$$

原子の運動が空間的にどの向きにも同じ(等方的)だとしたら右式に

$$B_{\text{iso}} = 8\pi^2 U_{\text{iso}} = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \approx 79 \langle u^2 \rangle$$

原子の運動が xyz 方向で異なる(異方的)としたら右式に

異方性温度因子 (β, B, U)

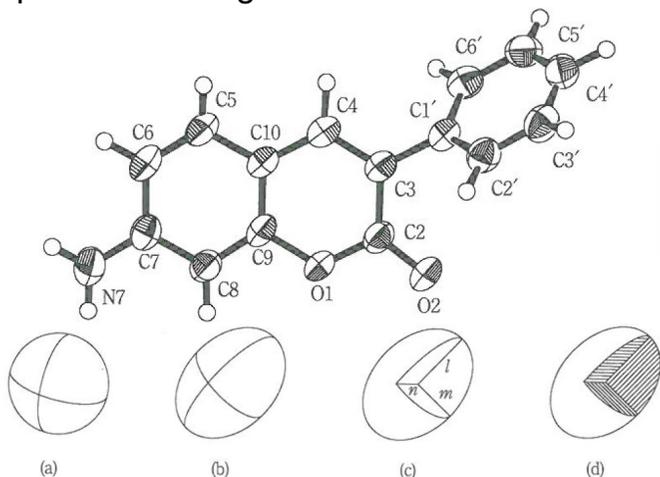
$$\begin{aligned} & \exp\{- (h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})\} \\ & \exp\left\{-\frac{1}{4} (h^2 B_{11}(a^*)^2 + k^2 B_{22}(b^*)^2 + l^2 B_{33}(c^*)^2 + 2hkB_{12}(a^*)(b^*) \right. \\ & \quad \left. + 2hlB_{13}(a^*)(c^*) + 2klB_{23}(b^*)(c^*)\right\} \\ & \exp\{-2\pi^2 (h^2 U_{11}(a^*)^2 + k^2 U_{22}(b^*)^2 + l^2 U_{33}(c^*)^2 + 2hkU_{12}(a^*b^*) \\ & \quad + 2hlU_{13}(a^*)(c^*) + 2klU_{23}(b^*)(c^*)\} \end{aligned}$$

ORTEP図

ORTEP: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot

異方性温度因子を考慮した楕円体を用いる分子構造表示方法

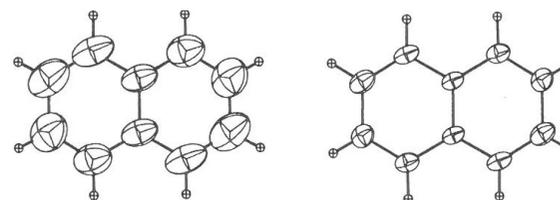
<http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/ortep3/>



$l m n$ はそれぞれ異方性温度因子の振動方向を示している

楕円体の大きさはその楕円体中に原子が一定の確率で存在することを示している

ナフタレンのORTEP図(左: 270 K, 右: 92K)



向きだけが異なる分子は乱れた構造をとる: ディスオーダー

X線結晶構造解析では原子の動きを捉えられない

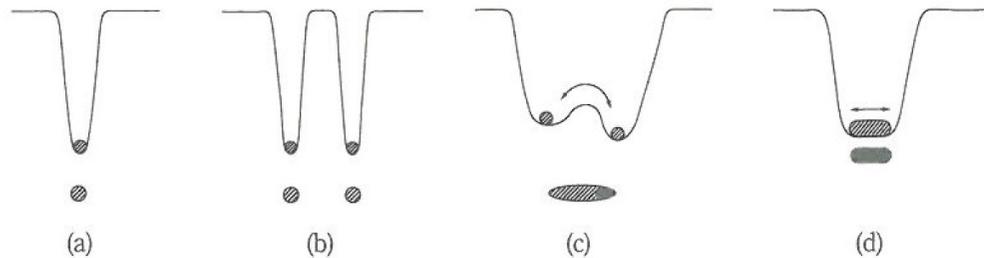


図 7-1 原子の存在状態
横軸は位置、たて軸はポテンシャルエネルギーを示す。

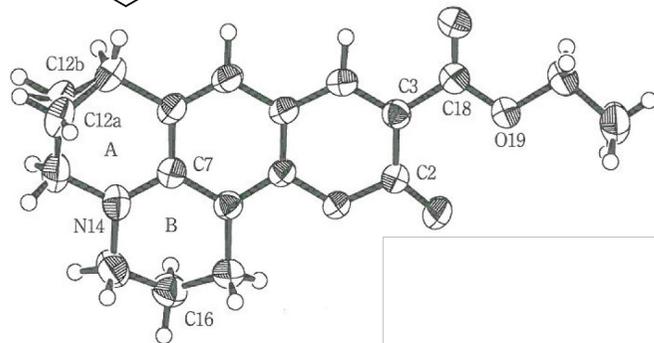
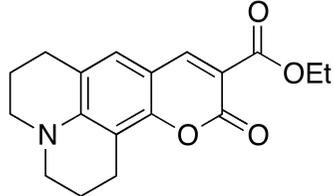
動いている原子核はつながって見えてくる

(b) 各原子が占める位置が2つあり
おのおのが50%を占める場合
= 静的乱れ(static disorder)

(c) 2つの位置間での活性化エネルギーが
十分に低く、平衡状態にある場合
= 動的乱れ(dynamic disorder)

(d) (b)(c)の混在

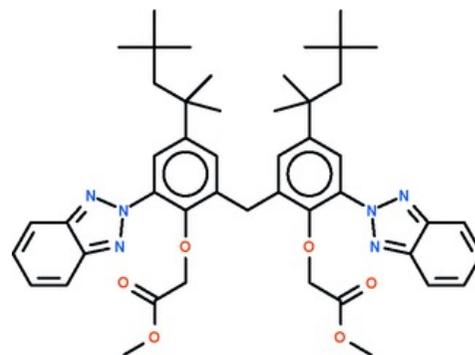
ディスオーダーの例: クマリン314



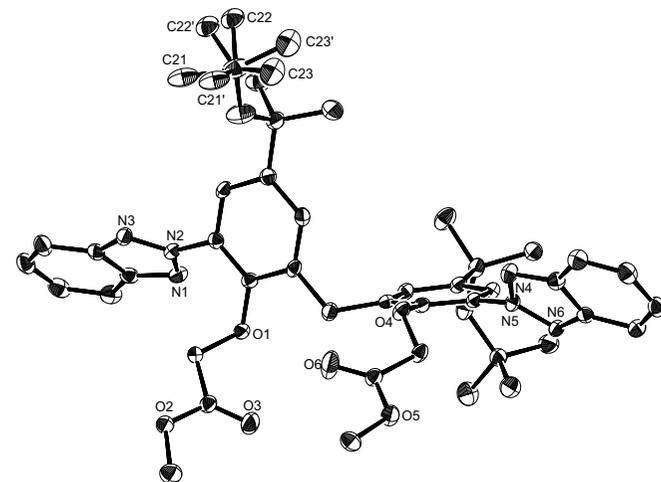
よくディスオーダーする置換基

tBu基: tBu-C結合の回転で60° ずれた形とディスオーダー
CF₃基: F₃C-C結合の回転で60° ずれた形とディスオーダー
まれに3種類がディスオーダー

長鎖アルキル基: アルキル鎖の折れ曲がりかディスオーダー
他に結晶溶媒として含まれるTHF・トルエン・CHCl₃なども



Acta Cryst. E 2011, 67, o722.



結晶解析と絶対構造

原子散乱因子における異常分散項

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$

f_0 : 異常分散が無い場合の原子散乱因子
 $\Delta f'$, $\Delta f''$, 異常分散項(原子の種類により変わる)

表 8-1 CuK α 線に対する異常分散項

| 原子 | f_0 | $\Delta f'$ | $\Delta f''$ |
|----|-------|-------------|--------------|
| C | 6 | 0.017 | 0.009 |
| N | 7 | 0.029 | 0.018 |
| O | 8 | 0.047 | 0.032 |
| F | 9 | 0.069 | 0.052 |
| Na | 11 | 0.129 | 0.124 |
| Si | 14 | 0.244 | 0.330 |
| P | 15 | 0.283 | 0.434 |
| S | 16 | 0.319 | 0.557 |
| Cl | 17 | 0.348 | 0.702 |
| Cr | 24 | -0.198 | 2.443 |
| Co | 27 | -2.464 | 3.608 |
| Ni | 28 | -2.956 | 0.509 |
| Br | 35 | -0.767 | 1.283 |

異常分散が存在しない場合は

$$I(hkl) - I(-h -k -l) = 0 \text{ となる}$$

異常分散が存在すると次式が正の値となる

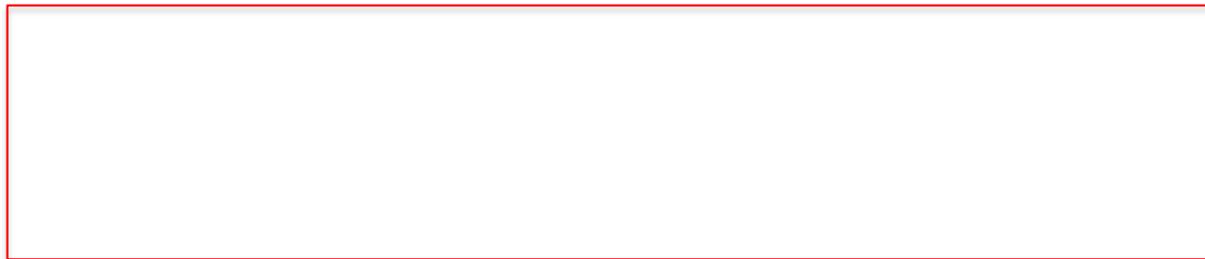
$$\begin{aligned} I(hkl) - I(-h -k -l) \\ = -4(f_0 + \Delta f')C \cdot \Delta f''S + 4\Delta f''C \cdot (f_0 + \Delta f')S \end{aligned}$$

一般には第3周期以降の元素が入っていないと
 上記の値はかなり0に近い値となってしまう

ここで現在取り扱っている結晶が双晶であると仮定して
 解析中に見ている構造と絶対立体配置が反転した構造で
 それぞれの結晶構造因子 $F(hkl)$ と $F(-h -k -l)$ の
 二乗の差を取ると反射強度を求めることができる

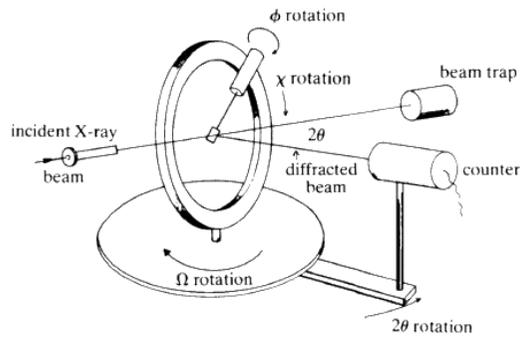
$$I(hkl) = (1-x) |F(hkl)|^2 + x |F(-h -k -l)|^2$$

x が0になり、その標準偏差 σ が十分に小さければ
 現在見ている構造の絶対立体配置は正しい
 x のことをFlack parameterと呼ぶ



結晶構造解析装置の概要

測定装置の原理



X線が入射する結晶は φ, χ, ω の3軸で回転
 検出器は 2θ で回転するため4つの軸が存在する

ゴニオメーター

結晶の回転軸を有すると共に
 頂点部位に結晶の中心と回転軸を合わせる
 微調整機構をもった装置

散乱X線の検出器

現在の主流はIP (imaging plate)とCCD (charged coupled device)
 最近ハイブリッドピクセル検出器も開発された

メリット

デメリット

| | メリット | デメリット |
|-------------------|--|---|
| IP | <ul style="list-style-type: none"> ▪ ▪ = | <ul style="list-style-type: none"> ▪ |
| CCD | <ul style="list-style-type: none"> ▪ ▪ | <ul style="list-style-type: none"> ▪ ▪ ▪ |
| ハイブリッド ピクセル検出器 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ ▪ ▪ ▪ | <ul style="list-style-type: none"> ▪ |

