



理化学研究所

ニュース

May. 1981

No. 69

結晶構造で見る原子・分子の動き

結晶内の分子構造と溶液内の分子構造

物質の中で原子や分子がどのように配列しているかということは、あらゆる自然科学や材料工学の基礎となる重要な問題である。結晶の内部では原子や分子が規則正しく並んでいて、その詳しい配列状況（結晶構造）をX線で明らかにすることができる。

ところで、私達の研究室で扱っている結晶は、ほとんどが溶液から析出させたものである。またその結晶を作っている化合物は、もともと溶液内の化学反応で得られたものである。化学で重要な反応には溶液中でおこるものが多いし、生命現象も、分子のレベルで見ればほとんどが溶液内の化学反応を基にするものである。したがって、溶液中の分子の存在状態を知ることは非常に重要な問題である。溶液中の分子構造を詳しく知るための適当な手段があまり無いので、X線で求められる結晶内の分子構造をそのまま溶液にもあてはめて議論することが多いのであるが、実は結晶中の分子構造と溶液中の分子構造がいつも同じものとは限らない。結晶中の分子構造は概して安定で、

静的なものである。それに対し、溶液の世界は結晶のように凍りついたものではなく、溶けている分子が動きまわり、たえず形を変え、また離合集散をくり返すなど、本質的に動きのある世界である。たとえば、溶液内では形の異なる幾種類かの分子が共存し、ある種の平衡を保っていると考えられるが、結晶として取り出せる分子の構造はふつう1種しかない。溶液中の分子構造や分子の生きた姿に関する情報は、結晶を作るということで大部分失われてしまうのである。

私達の研究室では、以前からジチオ酸化合物という一群の物質について、結晶内の分子構造と溶液内の分子の存在状態との関連性を見いだす努力を続けてきた。動きのある世界を見るのはX線解析法が苦手とする領域であるが、最近になって、静的な結晶構造の中にも溶液内分子の生きた状態を反映する事実が幾つか隠されていることが、ようやく明らかになってきている。

固相再結晶

一般に、結晶構造を通して原子・分子の動きを推定する方法は三つほどあるように思われる。第

一は結晶の変化を直接追いかけること、第二は個々の結晶構造の中に原子の動きが反映されていることを見抜くこと、第三は多数の結晶構造を比較して、その中から一つの動きをぬき出すことである。

第一に、結晶を放置したり、また温度や圧力を変えたりすると結晶構造が変化する場合がある。このような構造の変化を時間を追ってX線で調べていくことで、固体内の原子の動きを見ることができる。

固体内部では原子・分子がギッシリと密に詰まっていて、一つの分子が他の分子を押しつけて動きまわられるほどの空間的な余裕はほとんど無さそうに思われる。これは、気体や液体の中では分子が自由に動けるといふことは大変な違いである。そうした分子環境の相違のために、固体内の化学反応や構造変化には特殊な様相が現れる場合が多い。私達の研究室でも、ヒ素メチルザンセートなど数種の結晶について、単結晶のまま分子配列が変化する現象を見だし、固体でおこる再結晶の経過を追跡している。鉄メチルザンセートのように、光学活性の結晶が単結晶のままラセミ化することなど、結晶学的に興味深い変化も見つかっているが、原子の動きの詳細についてはまだよく分からないことが多く、今後の研究にまつところが大きい。固相変化の問題は直ちに溶液の問題につながるものではないが、分子の動きを直接見るという立場から重要である。

溶液内の会合平衡を反映する結晶

第二に、結晶構造が溶液内の分子状態を反映している場合がある。ここでは、私達の研究室で見いだした、分子会合と結晶構造が関連する例を述べよう。

水銀ジエチルジチオカルバメートという化合物をアセトン溶液から再結晶させると、2種の結晶が同時にできる。両方の結晶をX線で調べたところ、一方の結晶では分子が $\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ という単位(単量体)で存在するのに対し、他の結晶では単量体が2個会合して1個の二量体分子 $\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$ を形成していることが分かった($\text{Et}=\text{C}_2\text{H}_5$)。二量体の結晶だけを選び出して

再びアセトンに溶かすと、また同時に単量体の結晶と二量体の結晶ができる。溶液中で単量体と二量体の分子が適当な割合で共存し、平衡状態にあるのはそう珍しいことではない。この観察結果から、溶液中で成長しつつある結晶の表面付近では、単量体がくっついて二量体になったり、二量体が2個の単量体に分かれたりする変化が実際におこっているらしいことが想像される。上記物質のEtを $i\text{C}_3\text{H}_7$ で置きかえた物質も2種の結晶を作る。そのうち α 型とよぶ結晶では、分子が単量体になっている。しかし β 型結晶中では、単量体の分子と二量体の分子が交互に配列しており、溶液ではなくて固体中で2種の分子の共存が実現しているのである。 β 型結晶の構造をそのまま溶液にあてはめるのは無理であるが、この構造は、溶液内の分子の平衡状態を何となくほうふつとさせるものがある。 β 型結晶中の単量体と二量体の分子の形を図1、図2に示しておく。

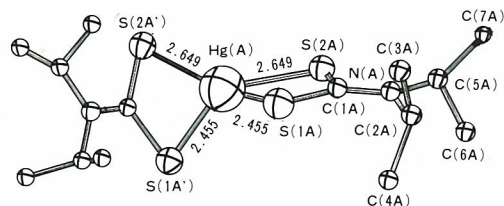


図1 水銀ジエチルジチオカルバメート $\text{Hg}(\text{S}_2\text{CN}(i\text{C}_3\text{H}_7)_2)_2$ の単量体分子の形 (水素は画いていない。)

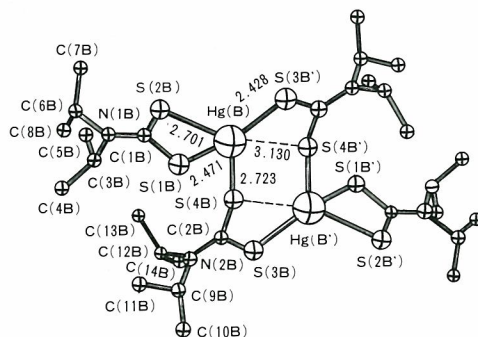


図2 同上、二量体分子の形

結晶構造で見る二量体形成反応

第三に、多数の結晶構造から、一つの化学反応の姿を抽出する試みについて述べたい。単量体の結晶と二量体の結晶が別々に得られている化合物について、分子構造を調べてみると、二量体の形は図2のようなタイプのものが多いことが分かった。図1と図2を並べるとすぐに分かるように、二量体は、いかにも単量体が上下から寄り添ってできたような感じの形をしている。いま、図2に似た形の構造をもつ十数種の関連化合物について、図3のように c と a の長さの差を横軸に、 b と a

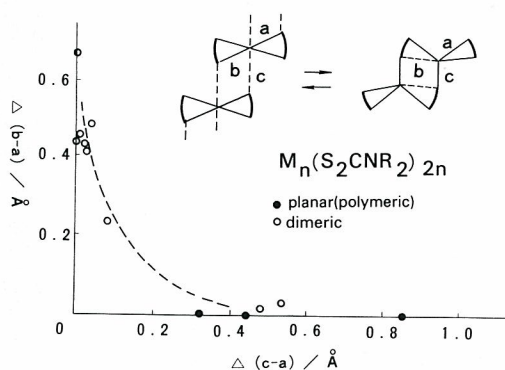


図3 単量体と二量体の構造パラメーター変化の一例

の長さの差を縦軸にとってプロットしてみる。(a を基準にしているのは、それが単量体と二量体とあまり変わらないからである。) 図3の右側の点に対する構造では c が長いから、単量体の単位同士は遠く離れている。これに対し左側の点では、単量体の単位間の距離が短く、しっかりと結合した「強い」二量体に相当する。そこで、まだデータが極めて少ないので大変乱暴だけれども、点の分布を眺めて、仮に点線で示したような曲線を描いてみよう。この曲線は、単量体の分子が強い二量体を形成するに至る反応の道筋を表すものと解釈できる。 $c - a$ が 1 \AA 程度に単量体分子同士が離れていれば、 $b = a$ で、単量体の形は隣の分子の影響を受けていない。 $c - a$ が 0.3 \AA 程度になると、単量体の構造に影響が出はじめる。すな

わち、 b が伸びて、隣の分子と結合するための準備がはじまる。単量体同士はますます接近し、それとともに b が伸びて、ついには b と c の結合が入れかわり、強い二量体が完成する。以上は曲線を右から左にたどったイメージであるが、逆向きにたどると、二量体分子が単量体に分かれていく過程のイメージとなる。

二量体の形成や単量体への分離の過程は、個々の分子構造を眺めているだけでは何も分からない。しかし、このように反応の途中経過がいろいろの結晶構造の中に凍結されていると考え、一連の結晶構造から一つの反応の様子を頭の中で描くことが可能になる。曲線上の各点に対応する構造をフィルムの一枚ごとに順に記録し、それを並べて映写すると、静的な結晶構造を通じて動的な化学反応を文字どおり見ることができるようである。これは、反応前の出発物質と反応生成物の構造を比較して反応の途中経過を推察するという、普通の行き方とは全く違った発想である。このような形で化学反応が見えるとは実に楽しいことであって、多数の構造から一つの反応のイメージをひき出すという種類の研究は、構造データの蓄積の増大に伴って今後急速に進展する可能性が強い。

なお、図3のような結果を得るためには、個々の結晶について原子位置を $\pm 0.01 \text{ \AA}$ 以内の高い精度で決定しなければならない。ところで、X線解析の基礎になる測定データは、使用するX線の波長によって微妙に変化する。私達の研究の過程で、この変化の効果を完全に十分に考慮しないと、結晶によっては原子位置に 0.1 \AA 以上もの誤差を生じ、結果が全く無意味になることが分かった。この原理を逆用して、X線データの波長による変化を正しく求める方法があることも分かった。それは、X線で物質構造を調べるといふ、応用範囲の極めて広い技術から見ると非常に重要な問題なのである。結晶構造決定の結果が、どんな分野でどういう使われ方をするか分からないからである。これは、地味な基礎研究にも方法論の検討開発がたえず必要であり、またそこから波及効果の大きな問題がいろいろと派生するものだということの一例である。

おわりに

以上、私達の研究室で現在すすめている一般課題研究のごく一部を紹介した。

単結晶のX線構造解析の技術は、現在ほぼ完全に確立されているとあってよい。確立された技術を用いた研究では、仕事の積み重ねの中から何らかの自然法則を見いだし、次の発展への足掛りをつかむことが本質的に重要である。私達は、ここで述べた研究を通じて固体や溶液内の原子・分子の動きや構造の乱れなどに興味を抱くようになっ

た。はじめに述べた通り、溶液構造は化学反応や生命現象の本質の理解にもつながる重要な問題である。しかし、結晶を使って得た知識から溶液の問題を考えることには当然限度があり、何と云っても靴を隔てて足の裏を搔く感じを免れない。そこで、私達は白色X線の散乱や吸収を利用して非晶質や溶液そのものの構造に挑戦しようとしているところである。

結晶物理研究室
主任研究員 岩崎 準

発明・考案リスト

昭和55年10月～昭和56年3月に公開となったもの
(前号No.68 p. 7 続き)

公開番号	出願番号	発明の名称
(特許)		
56-12310	54-87242	制癌剤(共願)
56-12311	54-87243	制癌剤(共願)
56-12312	54-87244	制癌剤(共願)
56-12313	54-87245	制癌剤(共願)
56-12333	54-86609	中員環ケトンの合成法
56-12378	54-86610	新規な中員環アミドスルフィド化合物及びその合成法
56-17015	54-92155	電子線露光装置(共願)
56-26208	54-102473	変形の測定方法
56-26900	54-103014	新規抗生物質ネオポリオキシンC及びその製造法
56-29595	54-103766	新規抗生物質アントラマイシン及びその製造法
56-30969	54-107810	新規なセスキテルペン化合物及びその製造法
56-30983	54-107809	新規なセスキテルペン化合物及びその製造法
(実用新案)		
55-155500	54-56630	菌液塗布具(共願)
55-155539	54-53945	溶媒スプレー式器具洗浄具
55-156003	54-56629	蓋付容器の蓋取外し機構(共願)
55-157762	54-56631	液体試料滴下ノズル(共願)
56-9042	54-91412	試料載台

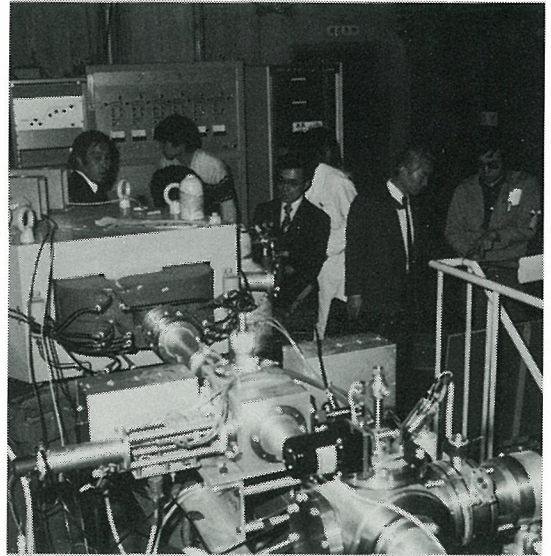
研究所公開

毎年、科学技術週間に行われている理研公開は、本年、4月17日(金)に行いました。

今回は、初めて全所公開とし、すべての施設、研究室を公開し、講演会、映画会等を催し、好天に恵まれ、見学者は1200名を越え、例年になく賑やかに行われた。



ミニSLの製作者として有名な渡辺精一氏(元海洋物理研究室)手造りのSWINDON号(127mm軌間D形タンク車にはしゃぐ小学生たち)



昨年完成した重イオン科学用線型加速器



ニジマス受精卵をつかった細胞の分化誘導の神秘をさぐる独創的研究の話に、熱心に聴き入る“未来の科学者”と市民たち

科学的総合防除シンポジウム

「音の利用」

と き 昭和56年8月28日(金)午後1時～5時20分

と ころ 理化学研究所レーザー棟会議室

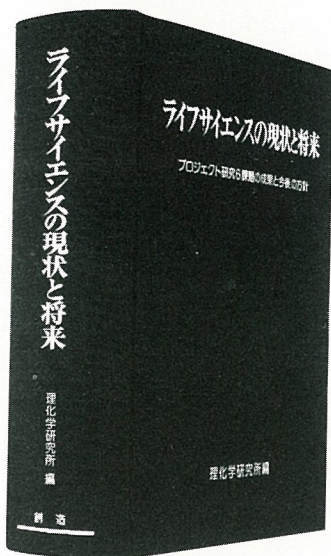
- 内 容
- | | |
|---------------------------|-----------------|
| 1. 昆虫と音 (蚊の誘引と忌避) | 池庄司 敏 明 (東大農) |
| 2. 鳥 と 音 (スズメ・カラスなどの害と対策) | 中 村 和 雄 (農事試) |
| 3. 動物と音 (ネズミ・ウサギなどの害と対策) | 宇田川 龍 男 (麻布獣医大) |
| 4. 魚 と 音 | 黒 木 敏 郎 (日大理) |
- ◎ 聴講無料

(問い合わせ先: 0484-62-1111 内線 2305)

理化学研究所編

『ライフサイエンスの現状と将来』

プロジェクト研究6課題の成果と今後の方針



第1線研究者百数十名による
最近三年間の研究成果集大成

所載プロジェクト研究項目

- I. 老化制御指標の設定
- II. バイオリクター
- III. 循環系及び代謝系人工臓器
- IV. 思考機能をもつ知能機械
- V. 生物活性物質の探索システム
- VI. 実験動物の開発

● お申し込み、お問い合わせは

株式会社 **創造** ライフサイエンス研究会
〒104 東京都中央区新川2-1-1 つみハイツ813
電話 (03)553-9758(直通) / (03)551-6579

理化学研究所ニュース No. 69, May. 1981

発行日・昭和56年8月14日

編集発行・理化学研究所

編集責任者・中根良平

埼玉県和光市広沢2番1号

〒351(0484)-62-1111(代表)