

ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	13. 有機化合物の構造と物性
中項目	13-2. 分子認識・超分子化学
小項目	13-2-2. 有機結晶

概要（200字以内）	
<p>有機結晶中では、弱い分子間相互作用により、分子が超分子構造を形成して規則的に配列するため、結晶多形現象が起こりやすい。結晶多形間では諸物性が著しく異なる場合があるため、結晶多形制御法が検討されてきた。また、キラル結晶が容易に晶析する性質を利用して、(1)結晶化によるラセミ体の効率的光学分割法や(2)固体反応による絶対不斉合成法が開発された。X線結晶構造解析法の進歩は有機結晶化学を著しく発展させた。</p>	
現状と最前線	
<p>有機結晶中では、水素結合、ファンデルワールス力、静電相互作用、CH/<math>\pi</math>相互作用、CH/<math>n</math>相互作用、<math>\pi/\pi</math>相互作用などの弱い分子間相互作用により、分子が超分子構造を形成して規則的に配列する。そのため、結晶中の分子の配列様式は一義的には定まらず、結晶多形現象が起こりやすい。同一化合物から構成されているが結晶構造の異なる結晶多形間では、それらの電子的性質（色・伝導性）・物理化学的性質（溶解性・熱安定性）・光学的性質（非線形光学特性）・磁性（常磁性化合物の場合）などの物性が大きく異なる場合があり、所望の結晶構造をもつ結晶多形を選択的に作成する結晶多形制御法が検討されてきた。その結果、非平衡複雑系に属する結晶化プロセスは外的要因の影響を受けやすく、1) 結晶化条件（溶媒・濃度・温度）の検討、2) 種結晶の接種によるエピタキシャル結晶化、3) 不純物などの添加による不要な結晶の成長阻害、などによりある程度多形制御が可能となっている。さらに、種結晶表面上で多形転移を意図的に誘起できることが判明し、この現象はエピタキシャル転移と命名された。</p> <p>有機結晶の大きな特徴の一つとして、キラル結晶が容易に晶析する点が挙げられる。キラル結晶は、キラル分子を成分とする場合とアキラル分子を成分とする場合に大別される。前者の活用例として、結晶化によるラセミ体の光学分割が知られている。その代表例として、パストゥールが開発した光学分割剤を用いるジアルテレオマー塩生成法を改良した、ダッチ分割法や溶媒の誘電率制御による分割（DCR）法が開発され、光学分割剤の選択法と効率的な利用法に大</p>	

きな進展が見られた。中性分子間の弱い相互作用を利用したキラルホスト分子とラセミ体ゲスト分子間のジアステレオ選択的な錯体形成による包接錯体法も同じ原理に基づく光学分割法である。この方法により、中性化合物の光学分割がいつも簡単に成し遂げられるようになった。一方、キラルな外部環境を必要としない光学分割法として、パスツールが開発したラセミ混合物の優先晶出法と、近年発見された非平衡複雑系光学分割現象であるラセミ混晶の優先富化現象とがある。一方、アキラル分子からなるキラル結晶の作成は、ほとんどすべての結晶性のアキラル有機化合物について可能であることが明らかにされた。さらに、アキラル分子からなるキラル結晶の固体反応により絶対不斉合成が効率よく進行することも示された。

有機結晶の結晶構造を解析するX線結晶構造解析法にも大きな進展が見られた。迅速X線解析法を用いることにより、溶液中では不可能であった反応中間体（ラジカル種やイオン種）や励起構造を、結晶相反応中に直接観察することが可能となった。また、放射光粉末X線回折データからの結晶構造解析が、実空間法（モンテカルロ法やジェネテイク法などのアルゴリズム）を用いて日常的に高精度で成し遂げられるようになり、これまで結晶構造の解析が鍵となっていた有機結晶化学が大いに進展した。

#### 将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

- (1) 計算による結晶多形構造の予測
- (2) 選択的な結晶多形作成法の開発
- (3) 均質な粒径のナノ結晶作成法の開発
- (4) ナノサイズ微結晶のX線結晶構造解析法の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- (1) 有機材料として利用可能な良質のバルク結晶作成法の開発
- (2) 非平衡複雑系結晶化プロセスにより発現する対称性の破れを利用する新しい有機化学の確立

#### キーワード

結晶多形制御・キラル結晶化・機能性結晶・非平衡複雑系結晶化プロセス・絶対不斉合成

(執筆者： 田村 類 )