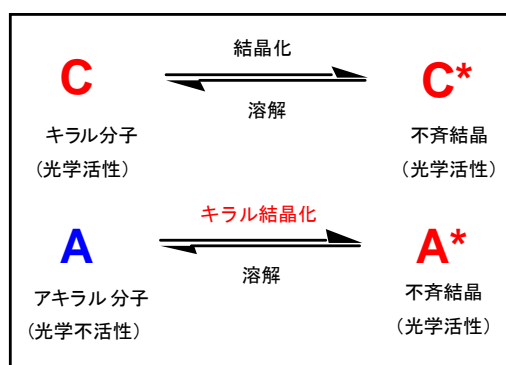


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	1. 構造
中項目	1-1. 結晶分類
小項目	1-1-3. 不斉結晶

概要（200字以内）

不斉結晶とは、分子が対称中心も映進面もない様式で配列している結晶であり、固有の旋光性、円二色性を示す。アキラル分子であっても不斉結晶を形成する例が多数知られている。不斉結晶の利用として、結晶反応による高エナンチオ選択的不斉導入や絶対不斉合成が活発に研究されてきた。不斉発生の理解が進み、結晶構造解析が容易になった現在、有機結晶のデザインとアキラル分子の不斉結晶化の予言が今後の課題である。



現状と最前線

不斉（キラル）結晶の定義は、「キラルな空間群に属する結晶」である。言い換えると、分子が対称中心も映進面も欠いた様式で配列している結晶である。キラル（光学活性）な分子は必ず不斉結晶を形成するが、アキラル（光学不活性）な分子であっても、分子のねじれなどにより8%の統計的確率で不斉結晶が生成し、既に1万個以上の例が知られている。キラルな分子は左か右一方の鏡像結晶を形成するが、アキラルな分子からは左右両方の鏡像結晶が生成する。

不斉結晶は光学活性であり、結晶としての固有の旋光性、円二色性を示す。しかし、結晶には旋光性よりも3桁も大きい複屈折があるために、溶液用の通常の装置では測定できなかったが、現在ではHAUP法とUCS法により測定可能となっている（小項目「固体CD」参照）。また不斉結晶は、対称中心がないので基本的に非線形光学活性であり、非線形光学材料としての利用も考えられる（小項目「非線形光学材料」参照）。

ラセミ体をジアステレオマー結晶として分離する光学分割は以前から実用化されている（小項目「光学分割」参照）。

<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px; color: blue; font-weight: bold;">不斉合成</div> <p style="color: red;">キラル分子 + アキラル分子</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: 60px; margin: 0 auto;">不斉結晶</div> <p style="text-align: center;">↓ 結晶反応</p> <p style="color: red;">キラル生成物</p> </div> <div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid magenta; padding: 2px; color: magenta; font-weight: bold;">絶対不斉合成</div> <p style="color: blue;">アキラル分子</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: 60px; margin: 0 auto;">不斉結晶</div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 5px;"> <div style="text-align: center;"> <p>反応基質</p> <p>↓ 結晶反応 ↓ 溶液反応</p> <p style="color: red;">キラル生成物</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>キラル誘導剤</p> <p>↓ 溶液反応</p> <p style="color: red;">キラル生成物</p> </div> </div> </div> </div>
<p>結晶反応は原理的に不斉反応に適していることから盛んに研究されてきた。代表的な例として、キラルなホスト化合物とアキラルなゲスト分子の包接結晶や、アキラルなカルボン酸とキラルなアミンとの塩結晶を用いた高エナンチオ選択的不斉導入が挙げられる。また、アキラル分子から成るキラル結晶の反応による絶対不斉合成は、キラル源を加える必要のない次世代型の不斉合成法として期待されている。最近では、不斉結晶を溶解させてキラリティーが保持されている間に反応させる液相不斉合成、不斉誘導剤として用いる不斉増殖反応など、絶対不斉合成は進化しつつある。</p> <p>以上、結晶中の不斉発生についての理解が進み、またX線結晶構造解析が容易になった今日、不斉結晶のデザインおよび新規利用法の開拓が必要となっている。</p>
<p>将来予測と方向性</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題 <ul style="list-style-type: none"> アキラルな分子の不斉結晶化の理論的予言 不斉結晶の機能材料への新規利用法の開拓 ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題 <ul style="list-style-type: none"> 不斉結晶を用いた物質合成の実用化
<p>キーワード</p> <p>不斉発生、キラル空間群、キラル光学特性、不斉反応、絶対不斉合成</p>

(執筆: 小島 秀子)