

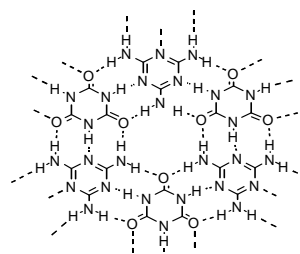
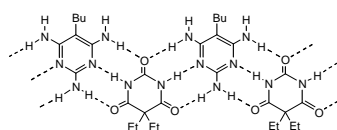
ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	1. 構造
中項目	1-1. 結晶分類
小項目	1-1-4. 多成分結晶

概要（200字以内）

複数の化合物からなる多成分結晶は、単一成分の結晶に比べ、より多様な物性や機能を示す。特に、包接結晶を用いる分子認識、電荷移動錯体による有機(超)伝導体の研究が活発である。

水素結合を利用する分子間化合物では、リボンやハニカムなど（図を参照）のパッキングパターンによる特異な結晶構造の構築に興味を持たれている。その手法はクリスタルエンジニアリング、分子テクニクスなどとよばれている。



現状と最前線

複数の化合物からなる多成分結晶は、単成分だけからなる結晶に比べてより多様な結晶構造をつくり出すことができることから、近年、活発な研究が展開されている。一般的に多成分結晶と言う場合、分子間化合物（調和融点化合物）の結晶を指すのが普通であろうが、そのほか、包接結晶、混晶、有機塩、電荷移動錯体なども多成分結晶として挙げるができる。ラセミ結晶でさえ、また、二成分結晶とみなすことができるだろう。

分子間で異種化合物を配列させて特異な結晶構造を構築する手法は、超分子を結晶化させることに相当し、超分子結晶の構築といってもよい。分子設計による化合物の合成に対応させて、超分子結晶の構築にたいしては、クリスタルエンジニアリング、分子テクトニクス (molecular tectonics) などという言葉が用いられ始めている。

異種分子どうしをつなぎ合わせる構造的なパターンはパッキングパターンとよばれ、ベルト、シート、ヘリックス、ハニカム、ダイヤモンドなど様々なパターンが構築されている。これらのパターンにより形成される超分子の結晶は、ナノマテリアルの結晶レベルに分子をボトムアップさせる手法としても注目される。分子間化合物の設計には水素結合を利用する例が多いが、CH- π 相互作用、 π - π 相互作用、ヘテロ原子間相互作用、カチオン- π 相互作用、四極子相互作用なども注目されており、これら弱い分子間力の利用とそれら相互作用の本質を理解するための研究も盛んに行なわれている。

分子間化合物の多成分結晶が結晶構造への興味を中心であったとすると、電荷移動錯体や包接結晶は結晶構造から、さらに物性にも踏み込んだ領域で研究対象となっている。電荷移動錯体からは電荷移動度に応じたそれぞれエキゾチックな物性を示す物質が生まれ、中性-イオン性転移やプロトン移動とカップリングした相転移 など、有機固体物性の話題を提供している。

有機伝導体および超伝導体の多くはラジカル塩において見出されている。それらの結晶構造は、初期のころ言われていた分離積層型の結晶構造だけでなく、 κ 型、 β 型などの新しいタイプの結晶構造においても見出されており、固体物理学との接点を持ちつつ大きく発点した分野である。有機超伝導体の開発では、分子間相互作用の視点も重要視されている。

結晶格子空間を埋めるかたちで他の分子が取り込まれる、いわゆる包接結晶の設計と応用的利用も活発である。ゲスト分子の選択的包接による混合物の分離、光学分割への応用がその中心である。また、キラルで光学活性なホストに取り込まれたアキラルな分子は不斉な環境に置かれていることになり、これを利用して有機非線形光学材料の開発や、不斉合成などが行なわれている。気体物質をゲストとして選択的な吸蔵を実現させる試みも行なわれており、ガスセンサーへの応用も期待される。

多成分結晶を固相反応の場として利用する研究も注目される。固相反応はトポケミカル原理に従って、溶液反応とは異なる位置特異的あるいは立体特異的な反応が誘起される。しかし、これまでに知られている固相反応は、ほとんどが分子内転移か同種分子の間の「2+2」付加反応であり、異種分子間の固相2分子反応の例は少ない。したがって、異種分子間の固相反応の研究対象として、多成分結晶が果たす役割は大きいはずである。

多成分結晶では、成分の数を増やす方向にも挑戦が始まった。現在では、4種の有機化合物からなる多成分結晶も知られている。

成分となる分子種の組み合わせにも多様性がある。すなわち、中性分子、イオン、ラジカル、イオンラジカル、などの組み合わせは、それこそ多様である。

まさに、多成分有機結晶は物質開発の宝庫である。

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) 結晶相での2分子反応の開発。たとえば、固相置換反応、固相付加反応など。
 - (2) 強誘電体、強磁性体、超伝導体などへの多成分結晶の利用。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - (1) 多成分として、3成分以上の異種化合物からなる多成分結晶の一般的な構築。
 - (2) ラセミ結晶とラセミ混合物の結晶の作り分け。

キーワード

超分子結晶、分子間化合物、分子テクトニクス、パッキングパターン、多分子固相反応

(執筆者： 小林啓二)