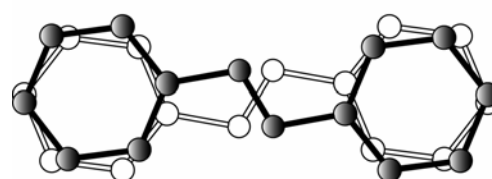


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	1. 構造
中項目	1-2. 構造情報
小項目	1-2-3. ディスオーダー

#### 概要（200字以内）

結晶構造解析によって決定された分子構造が、複数の配向ないし立体配座の重なりとして得られることがある。そのような構造の乱れをディスオーダーとよぶ。そのうち、温度によって変化するディスオーダーは、結晶中の分子の動きに起因する。その解析によって、異常な結合長の原因、結晶内の配座変換、化学反応の経路が解明されている。今後は、より少量・短寿命の成分の検出を可能とする解析技術の発展が望まれる。



スチルベン型分子のディスオーダー

#### 現状と最前線

結晶中の原子の配列構造は、理想的な結晶では、どの単位胞においても同一であるが、実際の結晶では完全に同一ではない。結晶構造解析から得られる原子の配列構造は、すべての単位胞についての空間的な平均なので、単位胞間で分子の配向や立体配座が異なれば、観測される分子構造は複数の配向ないし立体配座が重なり合ったものなる。そのような構造の乱れを、ディスオーダー(disorder)とよぶ。

ディスオーダーは、ダイナミック・ディスオーダー(dynamic disorder)とスタティック・ディスオーダー(static disorder)とに分けられる。ダイナミック・ディスオーダーは、温度の低下とともに少量成分の存在割合が減少するもので、分子の配向の変化、立体配座の相互変換、互変異性など、分子の動きに起因する。相互変換している分子の配向ないし構造が近いと、両分子構造はディスオーダーとして分離できない(unresolved disorder)が、その場合でも観測される構造は温度依存性を示すことが多い。これに対して、スタティック・ディスオーダーは、温度依存性を示さず、単位胞によって異なる分子構造は変化しない。

ディスオーダーが存在すると、結晶構造解析の過程が複雑になり、原子座標の精度も低下してしまう。このため、ディスオーダーは精密な分子構造の決定には障害となる。しかし、化学的な現象としてはきわめて重要である。なぜならば、結晶中で分子の構造が変化する過程を明らかにするためには、ディスオーダーの解析が必要不可欠だからである。

ディスオーダーの解析によって明らかにされた化学的な現象を以下に例示する。

(1) 結合長の異常な短縮

スチルベン型分子の中央の二重結合は、X線結晶解析を用いると異常に短く観測される。温度変化X線結晶解析から、異常な短縮の原因が、ねじれ振動に由来する分離できないディスオーダーにあることが明らかにされた。

(2) 結晶中の配座変換

スチルベン型分子の結晶では、ペダル型運動による配座変換が起こっていることが、ディスオーダーの解析から明らかにされた。

(3) 結晶中のプロトン互変異性

サリチリデンアニリン類結晶について、プロトン互変異性に伴う分子構造の変化が、ディスオーダーの解析から明らかにされた。

(4) 単結晶フォトクロミズム

サリチリデンアニリン類結晶のフォトクロミック反応について、ディスオーダーの解析から、光着色体の分子構造が決定されるとともに、ペダル運動がフォトクロミズム発現に不可欠であることが明らかにされた。

文献 : J. Harada and K. Ogawa, "Torsional Motion of Stilbene-type Molecules in Crystals", *Topics in Stereochemistry*, **2006**, 25, 31-47.

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
  - ・ X線結晶構造解析による少量成分の検出感度の向上
    - X線回折測定技術の向上：弱い反射強度の高精度測定
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ X線結晶解析による短寿命種の検出

キーワード

ダイナミック・ディスオーダー；配座変換；化学反応；温度変化X線結晶解析

(執筆者：小川桂一郎)