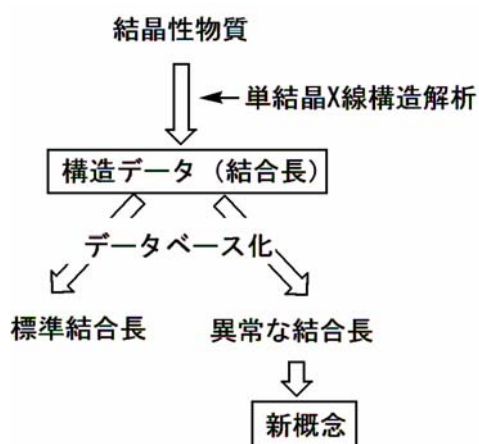


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	1. 構造
中項目	1-3. 構造解析
小項目	1-3-2. 結合長

概要（200字以内）

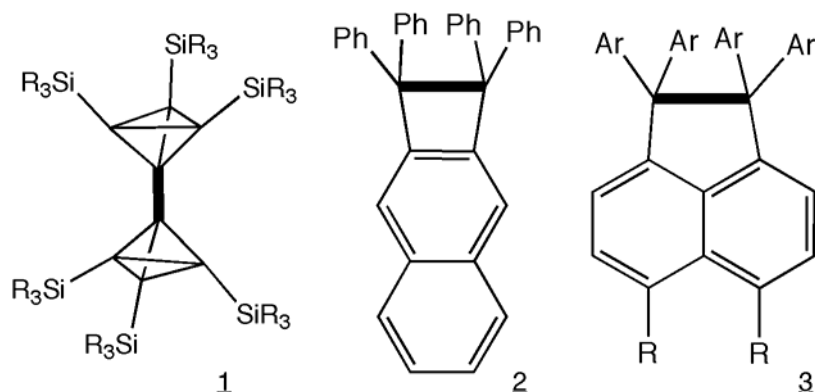
X線装置、解析ソフトの進歩により、結晶性物質の構造可視化が短時間で実現可能となった。年々蓄積される構造データベースは標準結合長の信頼性を増し、また、標準結合長から逸脱した構造の特異性を露にする。最短及び最長のC—C結合に関する世界記録は日本の化学者によって樹立された。今では、異常な結合長と構造解析による artifact は厳密に区別できる。これは、従来の考えの誤りを正し、新概念の創出を可能とする。



現状と最前線

X線回折装置の長足の進歩により、単結晶構造解析はNMRと同様、化学の様々な分野で広く使われる手法となった。誰でもが早ければ数時間でその構造を可視化できるこの手法は、今や化学者にとってかけがえのない存在である。ソフトウェアの進化は、重原子を持たない有機化合物や高分子量の物質の構造解析に威力を発揮し、毎年膨大な数の構造がデータベースとして蓄積されている。標準結合長は、データ数の増大とともにその信頼性を増す。標準結合長から大きく逸脱した構造データは、その物質のおかれた特異な電子的・立体的環境を理解する鍵として、更には結合そのものの意味までも再考させる機会として注目に値する。筑波大学 関口教授らはシリル置換誘導体1のX線構造解析によって、テトラヘドラン骨格を結ぶC—C単結合が、標準値の1.54 Åを遥かに下回る1.436(3) Åであることを示した。これは世界最短のC—C単結合である。逆に最も長いC—C結合を持つ物質として、岡山理科大学 戸田教授らによりテトラフェニルナフトシクロブテン誘導体2[1.734(5) Å]が報告されている。以前よりアントラセンダイマーの誘導体などで1.7 Åを超える結合長が報告されてきたが、異性体混入による誤ったデータであることが示された。現在では、低温測定や詳細な計算によって、本当に長い結合と artifact とが厳密に区別できる。データの再検討より、結合伸長に $\pi-\sigma^*$ 型の軌道間相互作用が重要であるという考えは、今では否定されている。また、

結合長と結合解離エネルギーの間に示唆されている直線関係も、上記のような究極の結合にはあてはまらない。極く最近執筆者らは、1.7Åを超えるC—C結合長を持つ一連の物質群³の系統的な構造解析を行い、長い結合の高い伸縮性を示した。これは、精度良く決められた結合長が必ずしも分子本来の性質を反映しないことを示す結果として興味深い。



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) 異常な結合長を示す場合を含めた統一的な「結合性」の理解
 - 2) 究極の結合長を持つ物質の合理的設計とその合成単離、機能性開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 1) 単結晶構造解析法によらない精密な結合長決定法の確立
 - 2) 究極の結合長を持つ物質の究極性に基づく新概念の創出

キーワード

単結晶X線構造解析、データベース、世界記録、異常な結合長、結合伸縮

(執筆者： 鈴木 孝紀)