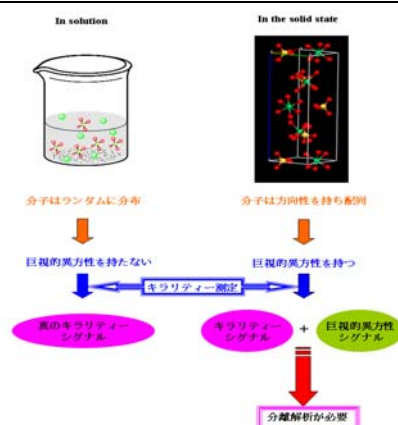


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	2. 物性
中項目	2-2. スペクトル
小項目	2-2-2. 固体CD

概要（200字以内）

結晶中では気体、溶液状態と比べて隣接分子の相互作用がはるかに大きいためキラリティーの認識、識別、転写、創製、増幅などがより強く起こり、またしばしば結晶状態でのみ起こる。このような背景から、近年、新領域の固体のキラリティー研究に多くの注目が集まっている。これらの研究を行うには固体状態でのキラリティー測定が必要であるが、均一系ではないために、固体状態のキラリティー測定には特別な装置・測定方法が不可欠である。



現状と最前線

分子間相互作用は気体、溶液状態と比べて固体中ではるかに強い。したがって、キラリティーの識別、認識、創製、及び転写は固体状態においてもっとも強く起こり、また、しばしば、固体状態においてのみ起こる。たとえば、分子不斉を示す有機化合物などは、結晶状態で一方のキラリティーに固定されることがある。また、固体共粉砕により固体状態で新しい化合物が生じたり、複合体結晶ができることがあり、この際、キラリティーが識別されることがある。結晶状態でユニークなキラルな超分子構造を形成することもある。さらに結晶では、分子構造、分子間の相対距離や配向、相互作用が、X線単結晶構造解析によって高い分解能で決定可能であり、これらの情報は、キラリティーが関与する現象の機構の理解のために必須である。これら結晶のキラリティー測定は固体状態でのみ達成することができる。

新規分野である固体キラル化学を発展させるためには固体状態でのキラリティー測定が可能な装置が必要不可欠である。しかしながら、現在、キラリティー計測で代表的な円二色性（CD）、円複屈折（CB）分光計は、市販のものは、巨視的異方性のない溶液状態、等方性物質、あるいは、ある結晶方位に対して原子・分子がランダムに分布している試料に限定される。その理由は、測定装置が偏光変調分光・同期検波法を用いた偏光変調分光計であることによる。このため、装置の不完全な光学部品、窓板効果、光変調素子の残留ひずみ、ミスアライメント、光電子増倍管の偏光特性、使用されるロックインアンプの高調波応答性等に起因する系統的誤差が必ず存在する。溶液では考慮する必要のなかった固体状態特有の巨視的異方性由来の偏光シグナル、つまりLB (Linear Birefringence; 直線複屈折)、LD (Linear Dichroism; 直線2

色性)とのカップリング効果による見かけのシグナル (parasitic signal) が、求めるキララ sense に由来するシグナルに混入し分離が困難となるからである。その結果、最近まで、固体状態でのキラリティー測定は特別な場合を除いて非常に困難であったため、固体キラリティー化学研究の道が閉ざされていた。

しかしながら近年、intrinsic な巨視的異方性を取り除きサンプルのキララ sense に由来するシグナルのみを得ることのできる Stokes-Mueller matrix 法に基づく分光計測装置 (Universal chiroptical spectrophotometer, UCS-1) およびそれらに対する解析法が開発され、また異方的光学物理量測定が可能な一般型高精度万能旋光計 (G-HAUP) 及び Jones matrix 法に基づく解析法も創製され、これら装置を用いた有機結晶のキラリティー測定が可能となってきた。その結果、固体状態における様々な興味深い現象が見出されるようになった。固体状態でのキラリティー測定で、上記分光計は単結晶の測定には便利であるが、測定にはある程度の大きさの単結晶が必要であり、たとえ試料の結晶化が可能でも、測定に十分な大きさの単結晶が得られるとは限らない。また固体粉碎混合によって得られる結晶は粉末状微結晶である。これら粉末微結晶試料の簡易測定を実行できる装置 (UCS-2) も近年開発されている。この装置は拡散反射法を用いることで微粉末結晶の非破壊測定が可能なキラリティー分光計である。これらの開発装置を用い、キララな化合物の添加によりアキララなポルフィリンが固体中でキララな超分子会合体を形成し、またキララな配位子を持つ金属錯体が固体中で配位子間の水素結合によって連なったらせん状超分子を形成することなどが明らかにされた。常識に反し、分子は固体中を拡散し、配列の組み換えを行って新しい結晶や超分子会合体を形成し、キラリティー認識、キラリティー転写、超分子構造構築が起こることが新たにあきらかにされつつある。

新領域の固体のキララ化学を開拓し新たな分野を切り開くためには、新しい概念を用いた装置や実験手法を開発する必要がある、それにより固体化学の世界を切り開きことが可能となるだろう。

将来予測と方向性 (箇条書き 200 字以内)

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題
超微量・高感度非破壊リアルタイムキララ計測
拡散反射キラリティー測定法の確立
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
固体状態キラリティー分光計のローコスト、コンパクト化による利用範囲拡大
基礎化学のみならず創薬、製剤の品質管理など応用研究への幅広い活躍、貢献

キーワード

固体キララ化学、円二色性、キラリティー、結晶、偏光分光

(執筆者: 黒田 玲子)