

溶液から成長する NaClO_3 結晶のキラリティ発生の解明 the Mechanism of Emergence of Chirality in NaClO_3 Crystals from a Solution

新家 寛正^{1*}, 栗林 貴弘¹, 三浦 均¹, 塚本 勝男¹

Hiromasa Niinomi^{1*}, Takahiro Kuribayashi¹, Hitoshi Miura¹, Katsuo Tsukamoto¹

¹ 東北大学理学研究科

¹ Graduate School of Science, Tohoku Univ.

地球上の生体を構成するアミノ酸はL体のみ、糖はD体のみであり、このような著しいキラリティの偏りのことをキラリティ対称性の破れという。一般的に、キララな物質を化学的に合成するとL体とD体は等量得られることが知られており、それにもかかわらず、何故生体においてキラリティ対称性の破れが起きているかという問題をホモキラリティ問題という。この理由は諸説あるが、未だ分かっていない。

ホモキラリティ問題と関連して、水溶液からの塩素酸ナトリウム (NaClO_3) 結晶化において、キラリティ対称性の破れが生じることが報告された [1]。 NaClO_3 は結晶構造にキラリティを持ち、結晶系は立方晶系で、空間群が $P2_13$ の結晶である。飽和な NaClO_3 溶液を常温で静置し、溶液を蒸発させ結晶を得た場合、L体結晶とD体結晶が同数得られる。一方で、溶液を攪拌した場合、L体かD体のどちらかほぼ片方だけが得られる。このキラリティ対称性が破れる過程を説明する仮説はいくつかあるが、その過程で実際に何が起きているかは解明されていない。我々は、昨年の連合大会において、水溶液からの NaClO_3 結晶成長過程を偏光顕微鏡によりその場観察した結果を報告した [2]。その結果、まず立方晶ではない準安定な結晶が晶出し、その後、準安定相が立方晶相へ固相-固相相転移もしくは液相を介する相転移をすることが分かった。

準安定相結晶にキラリティがないと仮定すると、相転移の際にキラリティが発生することになる。しかし、準安定相の構造解析はされておらず、準安定相結晶にキラリティがあるかは明らかになっていない。準安定相の結晶構造が明らかになれば、準安定相にキラリティがあるか判明する他、結晶のキラリティが発生するメカニズムを議論することができる。

そこで、本研究では、単結晶 X 線回折実験で準安定相の結晶構造を調べることにより、 NaClO_3 結晶のキラリティが発生するメカニズムを解明することを目的とした。

試料となる準安定相結晶は液滴蒸発法を用いて作成した。試料台に常温 (22 °) で飽和な NaClO_3 溶液 (6 μl) を滴下し、液滴の蒸発と共に結晶を液滴中で晶出させた。その後、結晶を 200 μm 程度まで成長させ、水溶液をグリセリンに置き換えた。最後に、試料台を液体窒素に浸し、結晶を凍結させ、試料とした。X 線回折装置には IP 型単結晶 X 線回折装置 (R-AXIS IV++, Rigaku) を用いた。試料を凍結したまま実験を行うために、窒素ガス吹き付け装置 Cryostream (Oxford) を用いて、試料台付近の温度を -27 ± 1 ° に保った。解析には振動写真法を用いた。実験の結果、準安定相の格子定数、結晶系、空間群をそれぞれ $a=8.42$ (Å), $b=5.26$ (Å), $c=6.70$ (Å), $\beta=109.71$ °, 単斜晶系、 $P2_1/a$ と決定した。これらの値は、 NaClO_3 の融液成長において高温相として晶出する $\text{NaClO}_3(\text{I})$ ($a=8.78$ (Å), $b=5.17$ (Å), $c=6.83$ (Å), $\beta=110$ °, 単斜晶系、 $P2_1/a$) [3] と調和的であることから、準安定相は $\text{NaClO}_3(\text{I})$ と同じ相である可能性が高い。また、空間群が $P2_1/a$ の結晶構造は対称心を持つため、準安定結晶はキラリティを持たないことが分かった。以上の結果より、 NaClO_3 立方晶結晶のキラリティは、準安定相が相転移する際に発生すると結論付けられる。

固相-固相相転移によってキラリティが発生するメカニズムを、Meyer (1979) の相転移モデル [4] に基づいて考察した結果、相転移の際、準安定相の結晶構造のレイヤーがスライドすることによって生じるナトリウム原子の八面体構造が歪むことによって、結晶のキラリティが発生すると結論した。

本研究から、溶液成長における NaClO_3 の準安定相にはキラリティがないことがわかった。立方晶結晶のキラリティは、準安定相結晶から固相-固相相転移する際、ナトリウムの八面体構造が歪むことによって発生すると結論された。

参考文献

[1] D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman and N. Singh, (1990). Science. Vol.250, pp.975-976

[2] 新家寛正, 塚本勝男, 上羽牧夫, 三浦均 日本地球惑星科学連 2010 年大会「結晶成長における界面・ナノ現象」, MIS012-06

[3] P. Meyer and M. Gasperin, (1973). Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogi. Vol.96, pp18-20

[4] P. Meyer and A. Rinsky, (1979). Acta Crystallographica, Vol.A35, pp.871-876

transition