

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25年 5月 17日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656005

研究課題名（和文） キラル結晶形成に関わる前駆物質の役割

研究課題名（英文） A Precursor for Chiral Separation during Crystallization

研究代表者

塚本 勝男 (Tsukamoto Katsuo)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60125614

研究成果の概要（和文）：

キラリティをもつ塩素酸ナトリウム結晶が核形成する前に、準安定な非立方晶系の結晶が現れることが初めて確認された。この結晶をクライオX線装置で構造解析した結果、キラリティを持たない単斜晶系の結晶であることが分かった。この準安定相は次の二つのメカニズムにキラリティをもつ結晶に相転移する。（1）固体相転移、（2）液相経由の相転移。前者の相転移速度は後者に比べて飛躍的に大きい。FM-AFMで成長している立方晶系の(100)面の原子解像度での観察にも成功した。

研究成果の概要（英文）：

To understand the chiral symmetry breaking during crystallization of NaClO_3 , we directly observed the initial stage of crystallization from an aqueous solution by using polarized-light microscopy. Crystallization of an achiral metastable phase and its transformation into a chiral cubic phase were observed *in situ* for the first time. The crystal structure of the achiral metastable phase was analyzed by cryogenic single-crystal X-ray structural analysis. The achiral metastable phase was monoclinic with $a = 8.42$, $b = 5.26$, $c = 6.70 \text{ \AA}$, and $\beta = 109.71^\circ$, space group $P2_1/a$. As they grew larger, the achiral monoclinic crystals transformed into chiral cubic crystals, showing that the achiral phase acts as a precursor of the chiral phase.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：キラル、結晶成長、その場観察、準安定、核形成

1. 研究開始当初の背景

研究の学術的背景, 国内・国外の研究動向及び位置づけ, 着想に至った経緯

(1) 生体物質の多くは, L-アミノ酸のように, 右手と左手の関係にある可能な2つの鏡像異性体のうち一方のみに偏っている不斉化合物であることが知られている。これらの不斉の起源は生命の起源や進化に直接関わるノーベル賞級の問題であるだけでなく, D-, L-体の選別を工業的に行うために必須の研究でもある。特に後者では, 種結晶の自己触媒作用(種結晶と同じキラリティの結晶が析出する)が経験的には有名であるが, そのメカニズムや有効性についての研究は始まったばかりである。最近では, 齋藤や上羽らによる理論的な研究が実験に先行していると言えよう。

(2) 塩素酸ナトリウムのように分子(イオン)状態ではキラリティをもたないが, 結晶になるとキラリティをもつ結晶を対象としても, 何故, 自己触媒作用をもつかについては多くの解釈があり明確でない。これは従来の実験方法にも問題がある。つまり, 容器の中で溶液を攪拌して結果を待つだけの簡単な実験しか行われていない。本研究ではこの点を改善すべく, 結晶成長の“その場”観察に長けている本代表者が中心になって, より新しく, かつ, 直接的な実験方法を考案しながら理論との対比の上で研究をすすめることを主眼におき, 結晶成長メカニズムの立場から原子レベルのキラリティの発生研究を行うことを目的とする。

2. 研究の目的

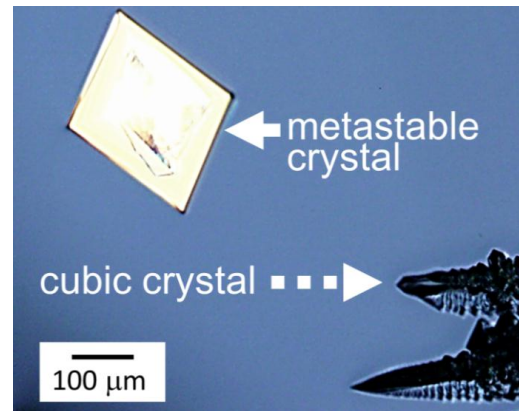
結晶化によるキラルな結晶の選別は, 使用する種結晶のキラリティに依存すると考えられていた(自己触媒作用)。しかし, 結晶成長の“その場”観察法をキラルなNaClO₃結晶の結晶化に適用したところ, キラルな等軸結晶ができる前にキラリティをもたない単斜

晶が前駆体としてでき, その後, 何らかのきっかけで, キラルな等軸結晶に相転移することが分かった(未発表)。この前駆体経由のキラリティ発生現象は, これまで知られていなかったため, その現象の正確な把握と発生メカニズムの解明に向けた研究が求められる。本研究では, 新しく開発された原子解像度をもつ周波数変調AFM(FM-AFM)で, 成長している結晶表面の原子像配列を観察する新しい方法で表面のキラリティを直接判別し, この前駆体経由の新しいキラリティ発生メカニズムを調べることを目的とする。

3. 研究の方法

溶液からの結晶化を光学的に“その場”観察する。それ以外にも, 詳細な観察のためにFM-AFMの使用を試みる。

塩素酸ナトリウム結晶の局所的なキラリティを判別するために, 原子解像度をもつ周波



数変調AFM(FM-AFM)を“その場”観察に初めての試みとして用いる。この結晶の $\langle 111 \rangle$ 方向には, 3_1 の対称をもつラセン軸がある。これにより(111)表面では成長ステップの一枚ごとの酸素原子位置が右ラセンか左ラセンで違うため(下図), FM-AFMで酸素位置を直接観察すればキラリティを決定できる。この観察のために, 塩素酸ナトリウム結晶の(111)面に現れるラセン成長ステップを利用する。このステップは3回ラセン軸をもつので3枚の成長ステップの重なりで

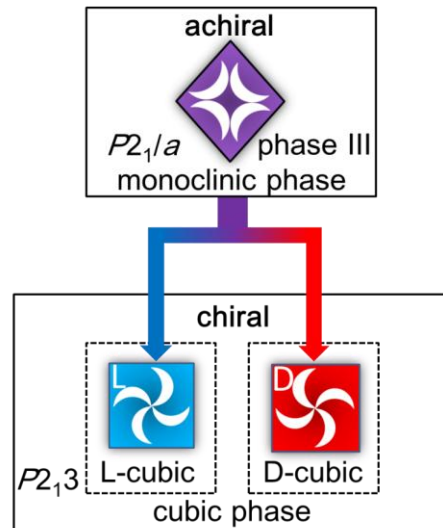
きている。しかし、各ステップの対称が60度毎に回転しているため、表面では3枚の薄いステップに分離しながら成長する（インターレーシング）。したがって、各ステップの酸素原子が表面に露出し、この酸素原子位置がどちらに回転しているかを見ればキラリティが判別できることになる。

この新しい判定方法は結晶表面の知識と成長パターンの観察技術がないと成功しない。幸い、本研究代表者は結晶表面の観察を得意としており、表面観察からの新しいアプローチに適している。この原子分解能を利用して、単一のキラリティをもつ結晶の成長中に、如何なるメカニズムでキラリティを変化させて（固体相転移）成長を続けるか、種晶のキラリティを如何にして受け継ぐか（自己触媒作用）を原子レベルで可視化することで明らかにするよう挑戦する。

4. 研究成果

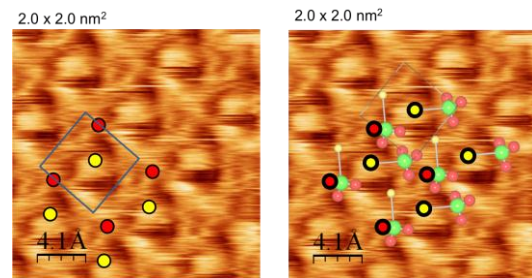
(1) キラリティをもつ結晶が核形成する前に、前駆体として準安定な非立方晶系の結晶が現れることが初めて確認された。この結晶をクライオX線装置で構造解析した結果、キラリティを持たない単斜晶系の結晶であることが分かった。

(2) この準安定相は次の二つのメカニズムにキラリティをもつ結晶に相転移する。(a)

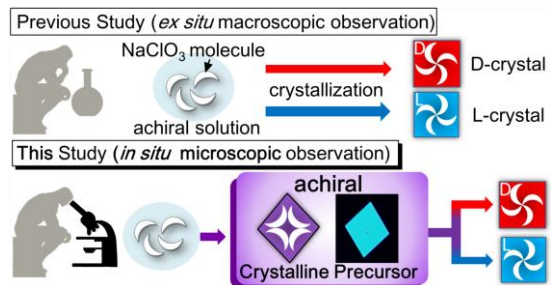
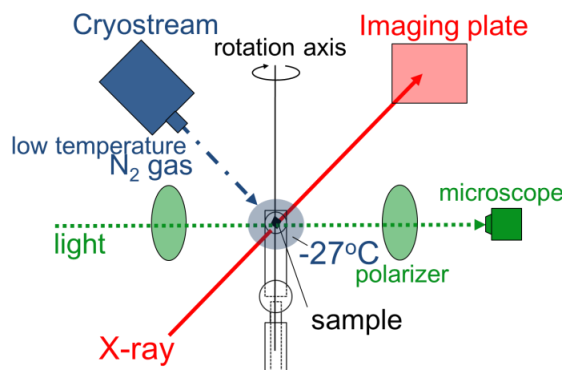


固体相転移。(b) 液相経由の相転移。前者の相転移速度は後者に比べて飛躍的に大きい。

(3) その他の特筆すべき成果：FM-AFMで成長している立方晶系の(100)面の原子解像度での観察に成功した。これについては発表準備中。



(4) これらの全く新しい結果は、今後のキラリティ発生の原子レベルの研究が可能に



とを示すことができた。また、キラリティ発生に新しい速度論的な挑戦ができることを示すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Yuki Sugiura, Kazuo Onuma, Yuki Kimura, Katsuo Tsukamoto, Atsushi Yamazaki, Acceleration and inhibition effects of phosphate on phase transformation of amorphous calcium carbonate into vaterite, *American Mineralogist*, 査読有, 98, 2013, 262-270. Electronic ISSN: 1945-3027
2. Yuki Araki, Katsuo Tsukamoto, Noriaki Oyabu, Kei Kobayashi, Hirofumi Yamada, Atomic Imaging of Aragonite (001) Surface in Water by FM-AFM, *Jpn. Journal of Applied Physics*, 査読有, 51, 2012, 1-4. DOI: 10.1143/JJAP.51.08KB09
3. Yuki Kimura, K. K. Tanaka, H. Miura, K. Tsukamoto, Direct Observation of the Homogeneous Nucleation of Manganese in the Vapor Phase and Determination of Surface Free Energy and Sticking Coefficient, *Cryst. Growth Des.*, 査読有, 12, 2012, 3278-3284. DOI: 10.1021/cg300417c
4. 塚本勝男、微小重力でのタンパク質結晶成長速度、日本マイクログラビティ応用学会誌、査読無、29, 2012, 106.
5. Arnold Gucsik, Katsuo Tsukamoto, Cathodoluminescence microcharacterization of forsterite in the chondrule experimentally grown under super cooling, *Journal of Luminescence*, 査読有, 132, 2012, 1041-1047. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.12.011>

[学会発表] (計 5 件)

1. K. Tsukamoto, In-situ observation of crystal growth, 第 17 回結晶成長国際会議 (ICCGE-17), 2013. 8. 14, ワルシャワ (ポーランド)、基調講演
2. 塚本勝男、バイオミネラリゼーションでの“その場”観察、表面科学会関西支部、2013. 4. 10、大阪、招待講演

3. 塚本勝男、バイオミネラリゼーションでの結晶成長“その場”観察、日本農芸化学会、2013. 3. 26、仙台、招待講演
4. K. Tsukamoto, Live Measurement of Growth Rate of Lysozyme Crystals in ISS, ICCBM, 2012. 9. 25, ハンツビル (アメリカ)、招待講演

[その他]

ホームページ等

www.tsukamoto-re.com

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚本 勝男 (TSUKAMOTO KATSUO)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60125614