

アラニンによる硫酸トリグリシン結晶のキラリティ制御

SATテクノロジー・ショーケース2017

■ はじめに

三次元的な分子構造とその鏡像を重ね合わせることができない性質をキラリティという。キラリティには、分子におけるキラリティと結晶におけるキラリティがある。分子におけるキラリティには、中心性キラリティ、軸性キラリティ、面性キラリティがある。結晶におけるキラリティは、構成する分子がキラルあるいはアキラルに関係なく生じる。すなわち、アキラルな分子から育成された結晶が、対称要素として鏡面对称を有さない場合、キラリティを示しキラル結晶となる。

硫酸トリグリシン (Triglycine sulfate ; TGS)結晶はアキラルな分子であるグリシンと硫酸からなるキラルな結晶である。TGS 結晶は外部電場の印加により自発分極 (spontaneous polarization ; P_s)を反転できる強誘電性を有する強誘電体であることが知られている [1]。TGS 結晶の強誘電性は、EDTA [2] やベンゾフェノン [3]、アラニン [4] やリシン [5]といった様々な化合物をドーブすることにより増大することが知られている。強誘電性を増すために、TGS 結晶に種々のアミノ酸をドーブした研究が行われており、特にアラニンドープ硫酸トリグリシン (Alanine doped Triglycine sulfate ; ATGS) 結晶の結晶構造や強誘電性についての研究は盛んに行われている。TGS 結晶中でのアラニン分子の位置についての議論は古くからなされているが、未だに特定に至っておらず、ATGS 結晶の結晶構造の報告はない。ATGS 結晶の結晶構造を明らかにすることは、物質特性の起因を明らかにするとともに、センサ等の応用においても重要な知見を得られると考えられる。そこで本研究では、ATGS 結晶の絶対構造とドーブするアラニンのキラリティの関係を調べるため、ATGS 結晶の X 線結晶構造解析を行った。

■ 活動内容

1. ATGS結晶育成およびアラニンのドーブ量の計測

溶媒蒸発法と温度降下法により、L-アラニンドープ硫酸トリグリシン(L-Alanine doped Triglycine sulfate ; LATGS)結晶およびD-アラニンドープ硫酸トリグリシン(D-Alanine doped Triglycine sulfate ; DATGS)結晶を育成した。ATGS結晶の結晶性は粉末X線回折(Powder X-ray Diffraction ; XRD)により、TGS結晶へのアラニンのドーブ量は固体NMRおよび溶液CD測定により確認した。

2. 単結晶X線構造解析

育成したATGS結晶の単結晶X線構造解析を行った。LATGS結晶およびDATGS結晶の結晶構造を、図1(a)と(b)に示す。非対称単位は3つのグリシン分子と1つの硫酸分子から構成されている。ところが、L-アラニンとD-アラニンをドーブした場合でGlycine I 分子のねじれの向きが反対となり、かつ複数のATGS結晶で同様のエナンチオ選択性の傾向を確認することができ、ATGS結晶のキラリティが偏ることがわかった。この結果からATGS結晶のキラリティがドーパントのアラニンのキラリティに依存し、アラニンがTGS結晶のキラリティを制御するという仮説を立てることができるとわかった(図2)。

3. 誘電特性測定

ATGS結晶の誘電特性測定のため、TGS結晶およびATGS結晶の P - E ヒステリシス測定を行った。TGS結晶と異なり、ATGS結晶には内部バイアスが生じていた。この結果から、アラニンによりTGS結晶の誘電特性が変化することが示唆された。今後、上記2において述べた仮説との関係を調べる。

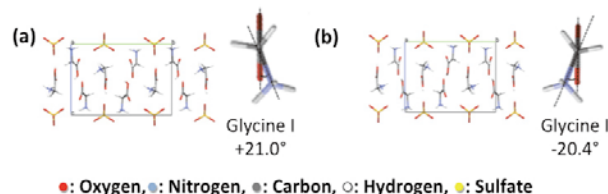


図1 (a) LATGS 結晶, (b) DATGS 結晶の単位胞の構造およびGI 分子とそのねじれ角

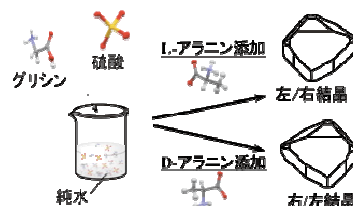


図2 アラニンによる TGS 結晶のキラリティ制御機構の仮説

■ 参考文献

- [1] B.T.Matthias, C.E.Mikker and J.P.Remeika, *Phys. Rev.*, **103**, 262 (1956). [2] K. Meeraa, b, A. Claudea, R. Muralidharana, C.K. Choib, P. Ramasamy, *Journal of Crystal Growth*, **285**, 358 (2005). [3] S. Aravazhi, R. Jayavel and C. Subramanian, *Ferroelectrics*, **200**, 279-286 (1997). [4] Brezina, B., Havrankova, *Cryst. Res. Technol.*, **20**, 781 (1985). [5] R. Parimaladevi, C. Sekar, V. Krishnakumar, *Spectrochimica Acta*, **74**, 248-252 (2009).

代表発表者 寺沢 有果菜 (てらさわ ゆかな)
所 属 早稲田大学大学院 先進理工学研究科
生命医科学専攻 生物物性研究室
問合せ先 〒162-8480 東京都新宿区若松町 2-2
先端生命医科学センター(TWIns)02C214 号室
TEL & FAX: 03-5369-7327
E-mail: tinkerbelle@akane.waseda.jp

■キーワード: (1) 強誘電性
(2) キラリティ制御
(3) 誘電特性

■ 共同研究者:

石川 和彦 早稲田大学大学院先進理工学研究科生命医科学専攻
朝日 透 早稲田大学大学院先進理工学研究科生命医科学専攻
一木正聡 早稲田大学ナノ・ライフ創科学研究機構
産業技術総合研究所集積マイクロシステム研究センター