

NaClO₃ の結晶化におけるキラル対称性の破れ

～不斉結晶及び結晶核形成機構の理解を促進するための 実感を伴った探求実験～

和泉 研二・久我 大海*

Chiral Symmetry Breaking in Crystallization of NaClO₃
～ Exploratory Experiments to Promote Understanding of the Nucleation Mechanism of
Chiral Crystal with Actual Feeling ～

WAIZUMI Kenji, KUGA Omi*

(Received September 28, 2018)

1. はじめに

直線偏光を回転させる現象（旋光性、光学活性）を有するため、光学異性体とも呼ばれる鏡像異性体（エナンチオマー）は、高校化学においても学習する基本的な項目の一つである。鏡像異性体の例としては、アラニンや乳酸など不斉炭素原子を持つ分子が取り上げられ、一方をL型、もう一方をD型と呼ぶことなども習う。

鏡像と重ね合わせることができない性質をキラリティーと呼ぶため、鏡像異性体である分子をキラル分子、キラリティーを持たない分子をアキラル分子と呼ぶ。キラル分子は光学活性であるが、アキラル分子は光学不活性である。酒石酸ナトリウムアンモニウムのように、光学活性を持つ一方のキラル分子のみからなる結晶は、必ずキラリティーを有する結晶（キラル結晶、不斉結晶）となる。細菌学者としても有名なフランスのパストゥールは、ワインから得られる酒石酸の塩（酒石酸ナトリウムアンモニウム）の水溶液から析出する結晶を、その外形の違いから2種類に選り分け、D型とL型の酒石酸ナトリウムアンモニウムの分離に成功した。その成功が、その後の立体有機化学の発展の先駆けとなったことは、科学史的にもよく知られている。かつて、高校教員であった村田ら [1] は、「高校では光学異性体の話が抽象的になり、生徒にとってわかりにくい」と感じ、鏡像異性体の存在が眼で見てわかり、実感を伴って身近に感じさせることができる教材として、酒石酸ナトリウムアンモニウムの不斉結晶を作成し、その結晶の外形や旋光性の違いを生徒に観察させることを提案している。

しかし、不斉結晶は、キラル分子でなければ形成され

ないということではない。結晶構造が対称中心と映進面を欠いていれば不斉結晶となる。このことは、高校教員や大学生にも、あまり理解されていないのではないだろうか。

塩素酸ナトリウムNaClO₃は、キラル分子などは全く持っていないが、不斉結晶として析出する結晶の一つであり、水溶液から容易に作るができる結晶である（図1）。等軸結晶でサイコロ状になるため、酒石酸ナトリウムアンモニウム結晶のように外形からは両者を区別できないが、偏光顕微鏡下では旋光性の違いによる色の変化の違いとして容易に区別することができる。これらの特徴から、塩素酸ナトリウムは、「キラル分子を持たなくても不斉結晶となることを、眼で見て、実感を伴って感じさせる教材」として優れていると言える。

一方、Kondepudiら [2] は、塩素酸ナトリウムは、静置した水溶液からはD型とL型の結晶化がほぼ1:1の確率で析出するが、溶液を攪拌させながら結晶化させると、D型かL型のどちらか一方の結晶に偏って析出するという現象（キラル対称性の破れ）を見出した。

何れにしても、Kondepudiらの実験は、基本的には攪拌しながら結晶化させ、偏光顕微鏡で見るだけなので、理科室レベルの実験でも比較的簡単に再現できるであろう。うまく再現することが可能なら、この塩素酸ナトリウムの結晶化実験は、「結晶核形成の不思議さを、眼で見て、実感を伴って感じさせる実験」として活用できるのではないだろうか。そこで本研究では、理科室での実験で、Kondepudiらの結果を再現できるか検証することとした。また、攪拌以外の方法として、不斉の場を使っても塩素酸ナトリウムの結晶化をコントロールでききな

* 山口県光市立光井中学校

いかと考え、D型またはL型のグルコースを添加した静置水溶液からの結晶化も試みた。

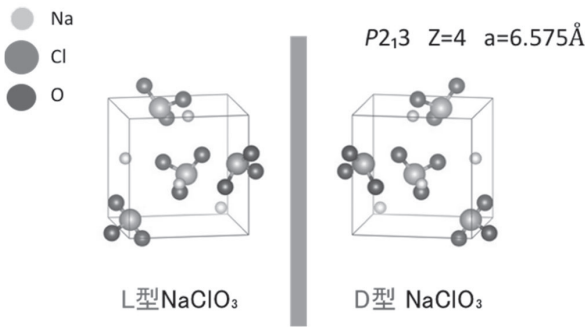


図1 NaClO₃不斉結晶の構造 (P2₁3, Z=4, a=6.575Å) [3])

2. 実験

1) NaClO₃飽和溶液の調製

50°Cに保持した蒸留水にNaClO₃を55g加え、マグネットスターラーで攪拌しながら100mlの溶液を作成した。30分間の加温と攪拌の後、溶液の温度が25°Cになるまで放冷した。このときの溶液の濃度は、飽和濃度に対して約110%である。

2) 静置または攪拌条件下におけるNaClO₃の結晶化と判別方法

作成した溶液をシャーレ (外径46mm×高さ18mm) に5 mlずつ移してティッシュでカバーし、25°Cの室温中において放冷させながら、24時間静置またはマグネットスターラーでゆっくりと攪拌を続けた。24時間後には数ミリ程度の結晶が数十個から数百個程度得られた。その後、析出した結晶を偏光顕微鏡で観察し、D型かL型かを判別して、それぞれの数をカウントした。

D型結晶とL型結晶の判別方法は、NaClO₃の旋光性を利用した。偏光顕微鏡の偏光板をクロスにした状態から時計回りに回したとき赤色に偏光するものがD型、青色に偏光するものがL型である。なお、偏光板をクロスにした状態から反時計回りに回転させると結晶の色は反転し、D型が青色、L型が赤色に偏光する (図2)。

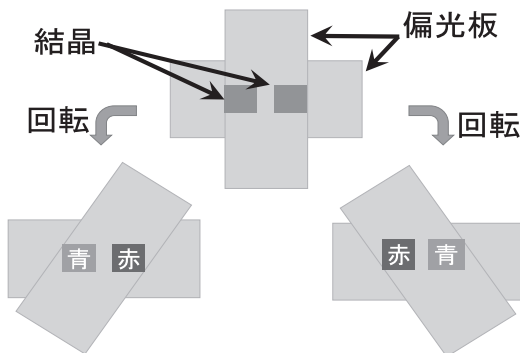


図2 偏光を用いたNaClO₃不斉結晶の色の違いによる判別方法

3) D-またはL-グルコースを加えた溶液の静置条件下におけるNaClO₃の結晶化

括弧内はL-グルコースを加えた実験における数値である。NaClO₃50°C飽和溶液50mlにD-グルコースは10g, L-グルコースは1 g加え (高価なため少量とした), マグネットスターラーを用いて攪拌し、完全に溶かした。その後、シャーレに5 mlずつ移し、ティッシュでカバーして25°Cで24時間静置した。析出した各結晶は、偏光顕微鏡を用いて、D型とL型に判別し、それぞれの数をカウントした。

3. 結果

1) 静置及び攪拌条件下におけるNaClO₃の結晶化

静置の場合の結晶化実験は、15回の実験を独立して行った。各実験でD型とL型は、ほぼ1 : 1の割合であった (表1, 図3)。観察した全結晶数は4553個であり、そのうちL型結晶が2207個 (48.5%)、D型結晶が2346個 (51.5%)であった。

攪拌した場合の実験は、13回行った。そのうち8回のサンプルは全結晶数におけるL型結晶の割合が89.5~100%で析出し、残る5回ではL型結晶は析出せず、D型結晶のみが析出した (表2, 図4)。これらの結果から、今回の実験条件においても、攪拌によってキラル対称性が破れることが確認された。

表1 静置した溶液から析出したD型及びL型のNaClO₃結晶の個数と比率 (%)

実験番号	L型の個数	D型の個数	合計	比率 (%)	
				L	D
1	129	103	232	55.7	44.3
2	300	255	555	54.0	46.0
3	9	9	18	50.0	50.0
4	74	69	143	51.6	48.4
5	47	45	92	50.7	49.3
6	120	105	225	53.4	46.6
7	528	645	1173	45.0	55.0
8	341	310	651	52.4	47.6
9	433	591	1024	42.3	57.7
10	76	85	161	47.1	52.9
11	16	16	32	49.5	50.5
12	100	74	173	57.5	42.5
13	12	12	24	50.0	50.0
14	13	15	28	46.4	53.6
15	10	12	22	45.5	54.5

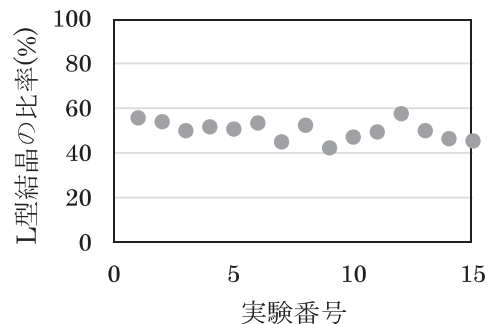


図3 静置した溶液から析出したL型結晶の比率 (%)

実験番号	L型の 個数	D型の 個数	合計	比率	
				L	D
1	86	0	86	100.0	0.0
2	829	54	882	93.9	6.1
3	282	33	315	89.5	10.5
4	0	422	422	0.0	100.0
5	283	0	283	100.0	0.0
6	0	118	118	0.0	100.0
7	0	186	186	0.0	100.0
8	741	0	741	100.0	0.0
9	283	0	283	100.0	0.0
10	0	230	230	0.0	100.0
11	928	0	928	100.0	0.0
12	1220	13	1233	98.9	1.1
13	0	623	623	0.0	100.0

表2 攪拌した溶液から析出したD型及びL型のNaClO₃結晶の個数と比率 (%)

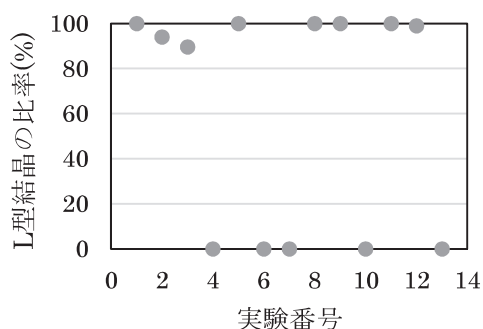


図4 攪拌した溶液から析出したL型結晶の比率 (%)

2) グルコースを加えた溶液中におけるNaClO₃結晶化

D-及びL-グルコースを加えた溶液を静置して結晶化させたときの結果を、それぞれ表3と図5および表4と図6に示す。D-グルコースを加えた場合では20個のすべてサンプルにおいて、D型NaClO₃結晶が80.0~100%の割合で析出した。L型グルコースを添加した場合は5個のサンプルすべてにおいて、1つのシャーレにおいて析出した結晶数に対しL型の結晶が63.5~76.8%の割合でL型結晶が析出した。

以上の結果から、D-, L-グルコースの添加により、NaClO₃結晶のキラリティを制御できることが明らかになった。

表3 D-グルコースを添加したときに析出したD型NaClO₃結晶の個数

実験番号	L型の 個数	D型の 個数	合計	比率	
				L	D
1	0	41	41	0.0	100.0
2	12	62	74	16.2	83.8
3	2	56	58	3.4	96.6
4	4	45	49	8.2	91.8
5	21	102	123	17.1	82.9
6	3	49	52	5.8	94.2
7	21	84	105	20.0	80.0
8	8	33	41	19.5	80.5
9	11	513	524	2.1	97.9
10	2	561	563	0.4	99.6
11	5	275	280	1.8	98.2
12	67	625	692	9.7	90.3
13	42	1070	1112	3.8	96.2
14	58	969	1027	5.6	94.4
15	46	482	528	8.7	91.3
16	115	740	855	13.5	86.5
17	0	35	35	0.0	100.0
18	1	20	21	4.8	95.2
19	1	80	81	1.2	98.8
20	0	26	26	0.0	100.0

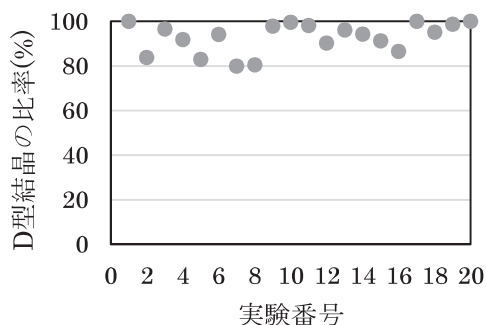


図5 D-グルコースを添加したときに析出したD型結晶の比率 (%)

表4 L-グルコースを添加したときに析出したL型NaClO₃結晶の個数と比率 (%)

実験番号	L型の 個数	D型の 個数	合計	比率	
				L	D
1	80	46	126	63.5	36.5
2	86	26	112	76.8	23.2
3	69	32	101	68.3	31.7
4	41	14	55	74.5	25.5
5	97	37	134	72.4	27.6

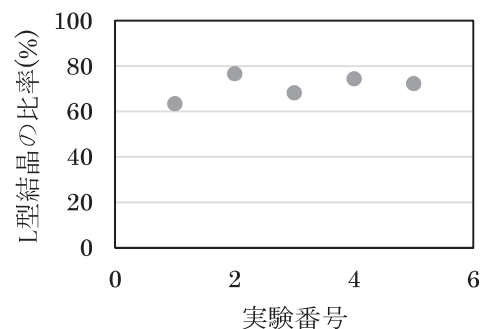


図6 L-グルコースを添加したときに析出したL型結晶の比率 (%)

4. 考察

Kondepudiらは、 NaClO_3 結晶の攪拌実験に見られたキララ対称性の破れを、攪拌によって初めにできたどちらかの結晶から微結晶が分離し、それが種結晶となって核形成が起こる二次核成長機構が主要な原因であるとした。一方、近年、新家 [4] や木村ら [5] は、オストワルドの段階側に従って最初に生成するキラリティーを持たない準安定相の結晶が、キララ結晶と接触して構造相転移することが、 NaClO_3 結晶のキララ対称性の破れの一つのメカニズムとなっていることを明らかにしている。二次核形成機構やオストワルドの段階側など、その背景には結晶の核形成機構を理解するのに極めて重要ないくつかの事項 [6] を多く含んでいる。結果は視覚的であり、結晶核形成機構の理解が、実感を伴って進むと期待する。

グルコースの異性体が NaClO_3 の結晶化のキララ対称性を破り、D-グルコースからはD型の NaClO_3 結晶が、L-グルコースからはL型の NaClO_3 結晶が選択的に析出することは、今回の実験によって初めて示された。

グルコースの立体構造は、バルク水中にも部分的に存在するとされるトリジマイト構造と似ているため、グルコースが水に溶解する際には、その立体構造がバルク水のトリジマイト構造と重なるような配置をとって水和すると考えられている [7]。グルコースを溶解させた NaClO_3 水溶液から NaClO_3 結晶が析出する際には、グルコースの水素原子との間で水素結合により結合していた水分子が ClO_3^- と置換し始め、いくつかの ClO_3^- がグリコースと水素結合によって結合するものと考えられる。グルコースと結合した ClO_3^- の間の空間配置は、グルコース異性体の立体構造の違いを反映したものになるであろう。その結果として、析出する NaClO_3 結晶は、D型またはL型のどちらかが優先的に析出し、キララ対称性が破れるものと推察される。なお、L-グルコースを添加したときの実験において、 NaClO_3 結晶の析出における偏りの比率は、D-グルコースの場合より低かったが、これは、添加した量が十分の1と少なかったため、グルコースの影響を受けない核形成も同時に起こったことによるものと考えられる。

今回、 NaClO_3 不斉結晶の作成及びそのキラリティーの観察が、理科室で行う程度の実験と装置で行うことができることを確認した。本実験を学生に行わせながら結晶核形成機構について学ばせることによって、その奥深さや不思議さを、実感を伴って感じることができると考える。

参考文献

[1] 村田吉彦, 作田恵美子, 化学と教育, 55 (7),

p.348 (20D7) .

[2] D.K.Kondepudi, R.J.Kaufman, N.Singh, Science 250, p.975 (1990) .

[3] M.E.Burke-Laing, K.N.Trueblo, Acta Cryst. B33, p.2698 (1977) .

[4] H.Niinomi, H.Miura, Y.Kimura, M.Uwaha, H.Katsuno, S.Harada, T.Ujihara, K.Tsukamoto, Cryst. Growth Des., 13, p.5188 (2013) .

[5] Y.Kimura, H. Niinomi, K.Tsukamoto, J.M.García-Ruiz, J. Am. Chem. Soc. 136, p.1762 (2014) .

[6] 黒田登志雄, 「結晶は生きている」, サイエンス社 (1984) .

[7] 上平恒, 逢坂昭, 「生体系の水」, 講談社 (1989)