

**京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書**

平成20年8月18日

財団法人京都大学教育研究振興財団
会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局 大学院人間・環境学研究科

職 名 教授

氏 名 田 村 類

事業区分	平成20年度・短期招へい助成		
招へいした研究者	所属・職名	イスラエル・ベングリオン大学・教授	
	氏 名	Robert Glaser (ロバート・グレーザー)	
研究課題名	優先富化現象のメカニズムに関するミクロスコピックな研究		
招へい期間	平成20年6月21日 ~ 平成20年7月20日		
招へい成果の概要	タイトルは「成果の概要/報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 無 有(特別講義と特別講演会のポスター)		
会計報告	交付を受けた助成金額	450,000 円	
	使用した助成金額	450,000 円	
	返納すべき助成金額	0 円	
	助成金の使途内訳 (使用旅費の内容)	渡航費	150,000 円
		住居費	150,300 円
		食費・交通費・雑費	149,700 円

成果の概要・田村 類

イスラエル国ベングリオン大学化学科のロバート・グレーザー教授は、平成20年6月21日から7月20日の30日間、人間・環境学研究科に外国共同研究者として滞在し、研究課題「優先富化現象のメカニズムに関するミクロスコピックな研究」に従事した。4週間という短い期間であったが、十分な議論を行い、今後の研究方針について貴重な助言をいただくことができた。

21世紀は複雑系の科学の時代と言われて久しい。複雑系の大きな特徴として、非平衡準安定状態であるカオス間の相転移により容易に対称性が破れることが知られている。しかし、対称性の破れに基づく複雑系化学現象が確認された例はなかった。

田村らは、19世紀半ばにパスツールによる酒石酸アンモニウムナトリウムの自然分晶現象（右手形と左手形のキラル結晶の析出）の発見以来、原理的に不可能と考えられていた「ラセミ結晶の単純な再結晶による光学分割」が可能な例を発見し、1998年にこの現象を「**優先富化現象 (Preferential Enrichment)**」と命名した。以来、優先富化現象のメカニズムとその一般性について検討し、最近、この現象は**ラセミ混晶（別称：ラセミ固溶体）**に分類されるラセミ体結晶に特有であり、「溶液からの結晶化の際に起こる準安定結晶相から安定結晶相への多形転移」が引き金となって起こる**キラリティーの対称性の破れ**が主な原因であることを突き止めた。さらに、観察された、析出結晶から溶液中への一方のエナンチオマーの選択的な再溶解による溶液中での**キララル増幅現象**は、複雑系に特徴的な収穫増現象として理解された。また、複雑系相転移は種々の外的要因の影響を受けることが知られているので、これに習い、単独では優先富化現象を示さなかった化合物のラセミ体の過飽和溶液に、適切な種結晶を添加して多形転移の様式を制御することにより、優先富化現象を誘起させることにも成功し、この新現象を「**エピタキシャル転移 (Epitaxial Transition)**」と命名した。同時に、優先富化現象を起こす多形転移の様式は一義的ではなく、状況に応じて多様性と柔軟性を示すことも確認している。すなわち、優先富化現象は、典型的な**非平衡複雑系の光学分割現象**であることが明らかとなった。

申請者が行ってきた優先富化現象のメカニズムは、当初予想していたよりも複雑であり、含まれる種々のプロセスの相互作用抜きには、その理解は不可能であることが示唆された。本研究の次のステップとして、優先富化現象の一般性を知るために、この現象のメカニズムに関するミクロスコピックな研究が必要となった。そこで、固体有機化学の専門家であるグレーザー教授との共同研究を計画し、よりミクロな立場から優先富化現象のメカニズムに関する研究を目指すことにした。グレーザー教授は、固体核磁気共鳴スペクトル法とX線結晶構造解析を得意とする物理有機化学、中でも有機立体化学の専門化として著名である。

これまでに優先富化現象を示す化合物を約20種類見つけているが、その光学分割挙動は化合物によって大きく異なることが判明している。一体、なぜそのような違いが見られるのかについて

てまず検討した。方法としては、これらの化合物の結晶構造に注目し、対称性の破れを記憶しているはずの超分子構造の特徴の検討から開始した。その結果、特に顕著な特徴は見られず、弱い水素結合からなる超分子構造の存在が必須であることを確認した。すなわち、優先富化現象を誘起する多形転移には多様性と柔軟性が存在するのである。この知見は、本研究の対象となっているラセミ混晶に分類されない、他のラセミ結晶(ラセミ化合物)にも優先富化現象を拡張可能であることを示唆している。これらのラセミ結晶にたいして、いかに対称性の破れを引き起こし、その履歴をどのように結晶中に記憶させるかが鍵となる。もし、優先富化現象の一般性の拡張が可能となるならば、本研究は前人未踏のきわめて興味深いものとなるであろう。

そこで次に、ラセミ化合物の典型であるアミノ酸について、優先富化現象の可能性について検討した。その結果、ある再結晶条件下で、必須アミノ酸が優先富化現象にきわめて類似の光学分割現象を示すことを発見した。

今後はさらに、グレイザー教授との共同研究として、優先富化現象を示した結晶の固体核磁気共鳴スペクトル法による特徴付けを計画している。

最後に、グレイザー教授は大学院生向けの「立体化学におけるスペシャルトピックス」に関する1回120分の特別講義を合計3回行なった。グレイザー教授のこの講義は定評があり、これまで世界各地で行われてきた。この最先端の講義を京大の教員と学生が拝聴できたことはたいへん有意義であった。この他にも、「三重らせん無機錯体によるキラリ識別」と「固体核磁気共鳴スペクトル法を用いる医薬品の結晶多形に関する研究」についての各90分の2つの特別講演を本研究科と薬学研究科でそれぞれ行った。

最後に、本共同研究とグレイザー教授による大学院特別講義・大学院特別講演の機会を作っていただいた京都大学教育研究振興財団に謝意を表す。