

MERIT インターンシップ（国内）報告書

工学系研究科 応用化学専攻
藤田研究室 博士後期課程 3年
MERIT 4期生
足立精宏

【実施期間】

2019年2月20日～2019年3月31日

【受け入れ先】

理化学研究所 創発物性科学研究センター 超分子機能化学領域 物質評価支援チーム
(チームリーダー：橋爪大輔先生)

【テーマ】

X線回折を駆使したグリシンのオリゴマー化の機構解明

【内容】

物質の構造を知ることが、物質の性質を理解し、それを自在に制御し、合理的に合成するための第一歩である。私はこれまで、単結晶 X 線回折を用いた分子の立体構造解析の研究を行ってきた。単結晶 X 線構造解析は、分子の構造を知るといった観点において非常に強力である。しかし、本手法を用いるには良質かつ十分な大きさの単結晶試料が必須であり、単結晶試料作製は時に多くの時間と困難を必要とするため、適用範囲は限られる。実際、我々の身の回りのものに応用されているものの多くは多結晶、薄膜、液晶、非晶質など、単結晶でないものが大部分を占める。これらにおいて、分子の構造そのものはもちろんだが、それらがどのように配向・集積しているかなどの、より大きなスケールでの構造もその物性に多大なる影響を与える。X線回折を用いれば、そのようなより高次の構造情報についても知ることができる。もっと広範な物質の、多様な構造情報を得る方法について学びたいと考え、今回私は MERIT インターンシップとして理化学研究所 創発物性科学研究センター 超分子機能化学領域 物質評価支援チームの橋爪大輔先生にご指導いただいた。

本インターンシップにおいて、まず粉末・薄膜 X 線回折の基礎的な実験技術を学んだ。対象としては、有機化合物の粉末および無機化合物の薄膜を主に扱った。それらの物質の同定・定量分析、さらには配向や結晶性の評価の実験・解析を行った。また、Rietveld 法を用いて、粉末 X 線回折パターンからのアミノ酸の構造解析にも挑戦した。

さらに、本インターンシップで学んだ理論・実験の、実際の研究への応用として、X線回折を駆使したグリシンの熱重合の機構の解明に取り組んだ。アミノ酸は生命体を構成する主

要な成分であり、初期の地球において化学進化によって生成したと考えられている。グリシンを除く α -アミノ酸には L 体と D 体の鏡像異性体が存在するが、地球上の生命は生物種によらず、基本的には L 体のみによって構成されている。なぜ 19 種のアミノ酸はすべて L 体なのかという問いは、生命起源の大きな謎の 1 つである。偶然説、地球の磁場や自転説、宇宙線の円偏光説など、諸説が存在するが、未だに結論には至っていない。これらの説はいずれも、より小さな分子から化学的に各アミノ酸が合成されたとするものである。一方、近年、まずグリシンからポリグリシンが作られ、それが化学修飾を受けて種々のアミノ酸からなるポリペプチドとなり、それが後に分解して各アミノ酸ができたとする説が注目を集めている。これは、ポリグリシンのヘリシティが、各アミノ酸のキラリティの起源であるというものである。すなわち、ポリグリシンの螺旋において、側鎖は螺旋軸に直交する特定の方向からしか修飾を受けないため、最初に片方のヘリシティのポリグリシンだけが合成されたなら、片方の鏡像異性体のアミノ酸のみが生じうる。しかし、本説のスタート地点となる、グリシンからポリグリシンが合成される過程はこれまで未解明であった。そこで本インターンシップにおいて、質量分析を併用しながら、X 線を用いてこの過程を解明することを目指した。

ポリグリシンのモノマーであるグリシンには、複数の結晶多形が存在することが知られている。そこでまず、単結晶 X 線回折・粉末 X 線回折を用いて、原料となる複数種のグリシンの同定を行った。続いて、各相ごとのグリシン粉末や溶液を原料とし、基板上で種々の条件において熱重合実験を行った。質量分析の結果、特定の条件においてのみ、効率よくグリシンがオリゴマー化することが分かった。X 線回折パターンの温度依存性を調べたところ、ある温度において構造の変化が誘起されていることが示唆された。すなわち、グリシンのアミノ基とヒドロキシ基間の分子間水素結合に相当する方向に格子定数の短縮が見られた。さらに、基板上におけるオリゴマーの 2 次元分布に偏りが見られた。特定の条件下においてのみ、界面においてグリシンが水素結合方向に螺旋状に連なった構造に予め組織化し、熱重合が進行したことが示唆された。

【謝辞】

本インターンシップにあたり、1 ヶ月半にわたり実験・理論・解析の全てを懇切丁寧にご指導くださいました、理化学研究所 創発物性科学研究センター 超分子機能化学領域 物質評価支援チーム チームリーダーの橋爪大輔先生に深く御礼申し上げます。また、グリシンのオリゴマー化の研究は、東京工業大学 本郷やよい先生のご発案・ご主導の下、進めさせていただきました。ここに感謝申し上げます。そして、この貴重な機会を与えてくださいました、指導教員である藤田誠先生、副指導教員である樽茶清悟先生・川崎雅司先生、および MERIT プログラムに感謝いたします。