

2回回転と左右傾斜：有機結晶で生まれる鏡像対称



随 筆

宮 田 幹 二*

Twofold rotations and right- or left-tilt : Chirality generation in organic crystals

Key Words : chirality, twofold helix, twofold rotation, tilt, multipoint approximation

1. はじめに

地球は右傾斜の自転軸を持ちつつ、太陽の周りを回っている。本稿では、有機結晶中の回転と左右傾斜にまつわる小話を述べる。従来説と矛盾する実験結果や考察に遭遇し、身震いすることがある。境界分野の研究では、問題の核心と解決策が見つからない日々が長く続いて、駄目で元々と開き直ろう。

2. 2回らせんの左巻き右巻き

朝顔のつるやネジバナはらせんを作っている。これらのらせんが右巻き左巻きのどちらであるかは、一見ただけでわかる。ミクロの世界でも、遺伝子DNAの右巻きらせんの図を見た方も多であろう。このような連続曲線のらせんの場合、左巻き右巻きの判断は容易である(図1a)。一方、非連続のらせんがある。直感的に、例えば、朝顔のつるやらせん階段は連続らせん、朝顔の花の繋がりや踊り場のある階段(図1b)は非連続らせんと理解してほしい。踊り場のある階段を図形として考えると、傾斜した棒を重ねたものとしてイメージできる(図1c)。数学的に最も簡単なのは、点のらせん集合である。2回らせんの点集合(図1d)では、らせん軸のまわりで、点が180度回転し、半周期だけ軸に沿って移動し、次の点になる。これが繰り返される。360度回転するのに、180度回転を2回行うので、2回ら

せんと呼ばれる。この2回らせんの左巻き右巻きは判別できるだろうか。

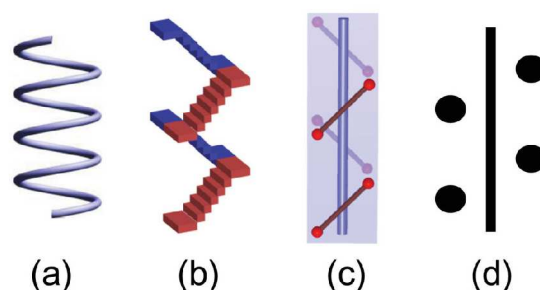


図1 連続らせん(a)、踊り場のある階段(b)、2回らせんの棒集合(c)と点集合(d)

実は、2回らせんは有機物の結晶の中に無数にある。有機結晶は、日常生活でも身近にあり、甘い砂糖や調味料のグルタミン酸ナトリウムなどはその例である。結晶は、有機分子が規則正しく並んだ三次元集合体になっている。その並び方は、X線結晶構造解析によって決められる。解析データはケンブリッジ結晶構造データベースに登録されているが、登録数は年々加速度的に増加し、今年初めて約70万個ある。このなかの7割以上が、2回らせんを含む結晶である。

2006年の初夏の頃だったのだろうか。いつものように、分子グラフィックスで、分子集合体をぐるぐると回転させ、楽しんでいた。六角形のベンゼン分子の2回らせん集合体を回転させていた時、ふとこの集合体は踊り場のある階段(図1b)に似ていると気づいた。真横から見ると、六角形は棒のように見え、集合体は右巻きに見える(図1c)。すると、左巻きがあるはずだ。このような左巻き右巻き(以後、左右と略す)の関係は、実像と鏡像との関係でもある。作った鏡像は実像と重ならず、確かに左巻きである。余りにも単純明快だから既知ではないかと、関連論文を探したが、全く見つからなかった。



* Mikiji MIYATA

1948年4月生
大阪大学大学院工学研究科石油化学専攻
修士課程修了(1973年)
現在、大阪大学産業科学研究所
招聘教授 工学博士 超分子認識化学
TEL: 06-6879-8496
E-mail: miyata@mls.eng.osaka-u.ac.jp

3. 事実と理論の矛盾：二つの数学的考え

分子集合の2回らせんは、非連続らせんである。そのため、複雑な結晶構造では見過ごされてきたのだろうか。高分子合成の分野で育ち、結晶学の整然とした数学理論に疎い自分には、当初どこに問題が潜んでいるか、わからなかった。やむなく、結晶学の専門書や解説書を読み直し、群論の対称操作や空間群などの理解に努めた。ふと、2回回転の対称操作に左右はないとの記述に出会った。この操作では、180度回転で集合体を作るので、右回りでも左回りでも同じ、つまり左右の区別のない点集合ができる(図2a)。2回らせんは2回回転を含むので同様になる(図1d)。従来この考えに沿って、多数の有機結晶の中に存在する2回らせんの左右を識別しなかったのである。

そうならば、ベンゼンの2回らせんの事実と対称操作の理論は、矛盾していることになる。単純明快な事実を信ずるしかないのに、この矛盾の源は、数学的な考えにあると考えざるを得ない。そんな折、ふと思いついた。らせんの左右は、実像と鏡像とが重ならない立体的関係(鏡像対称あるいはキラリティと呼ぶ)なので、結晶学よりむしろ、三次元空間幾何学の対象である。かつて読んだブルーボックスの本、「四次元の世界」(都筑卓司著)にある図を思い出した。不等面四面体の図で、三次元空間の場合、鏡像対称を四点で議論できる(図2b)。すなわち、3点で面が決まり、4点目もその面にあると鏡像対称は発生しないが、4点目がその面から等距離で離れると鏡像対称が発生する。数学的には、この4点の相対的位置は自由に変化できる。分子の場合、例えば炭素原子が4点を結べば、鏡像体の分子を作れる。ただし、共有結合と呼ばれる強い結合で結ぶので、ほぼ正四面体の位置になる。一方、分子集合の

場合、非共有結合と呼ばれる弱い結合で結ばれるので、はるかに自由な四面体の位置になる。

4. 多点近似と傾斜による矛盾の解消

こうして、2回回転による鏡像対称の発生を考える場合、二つの数学理論にジレンマのあることが分かってきた。群論の対称操作によれば発生しないが、三次元空間幾何学によれば発生してもよい。このジレンマを解く一般解を見いだせるだろうか。前掲の図1をもう一度見て頂きたい。点の2回らせん集合体(図1d)の場合、全ての点が同一面に置かれるため左右は判別できないが、棒の集合体(図1c)ならできるのではないか。なぜ点と棒でこのような違いが生じるのか。棒を2点近似で考えると、2本の棒は4点となる(図2c)。4点ならば、三次元空間幾何学により、重ならない鏡像体が発生する可能性が生じる。2本の棒は、平行あるいは非平行に並ぶ。2本の同じ棒を2回回転軸に沿って並べる場合、非平行に傾斜させると、重ならない鏡像体が発生する(図3)。回転軸に対し、右傾斜の棒を2回回転させてできる集合体と、傾斜角度が同じで左傾斜の棒を2回回転させてできる集合体とは異なり、重ならない鏡像体が発生する。右傾斜からは右集合体、左傾斜からは左集合体が生じると定義できる。ここで重要なことは、右回転でも左回転でも同じ集合体ができるので、例えば、右傾斜の棒からは回転の方向に依らず右集合体ができる。つまり、棒集合体の左右は、2回回転操作の左回り右回りとは無関係で、軸に対する傾斜方向で決まるのである。さらに、線や棒は、面や板に拡大できる。

このように、多点近似と傾斜の概念の導入により、2回回転による鏡像対称の発生に関する、二つの数学理論のジレンマが解消した。まとめると、2回回転の点集合体では、鏡像体は重なる。一方、棒集合体では、平行なら重なる鏡像体、非平行なら重ならない鏡像体が発生する。鏡像体の左右は、回転軸に対し右傾斜なら右集合体、左傾斜なら左集合体と決定できる。2回回転操作に並進操作を加えると2回らせんになるので、2回らせん集合体も同様に考えられる。

思うに、群論の対称操作は、鏡像対称発生の可否や左右決定に関し、本来は中立の立場である。しかし、結晶に適用する際、左右識別が可能なら決定し

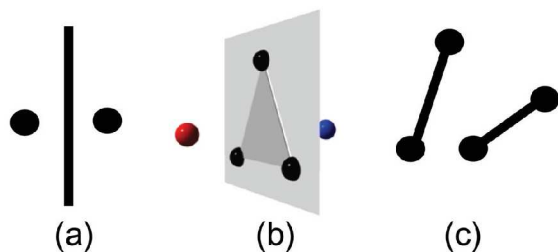


図2 2回回転操作による点集合(a)、4点による鏡像対称(b)、2本の棒の4点(c)

ようと踏み込んだ。例えば、3回らせん操作の左右識別はいつも可能だから、左 (3_2) と右 (3_1) の記号を定義した。しかし、2回らせん操作のそれは条件次第になるので決定せず、一つの記号 (2_1) のみを定義した。いつの間にか、2回らせん操作では左右識別できない条件のみが強調され、独り歩きしたのであろう。原子やイオンのような球対称の物質を扱うときは、鏡像対称や左右識別は問題にならず、矛盾は起こらなかったであろう。しかし、有機分子のような様々な形をもつ物質を扱うようになって、問題が生じてきたのである。

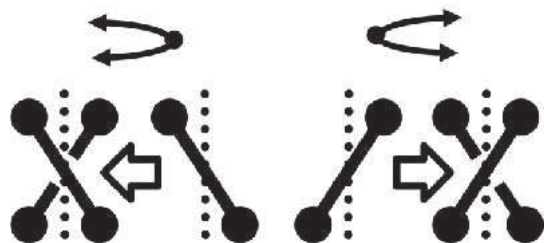


図3 棒の2回回転集合体の左右は、回転方向ではなく、傾斜方向で決まる

5. 未知キラリティの宝庫：2回らせんとその束集合

有機分子に応用するには、点近似から多点近似に拡張し、幾何学的表現の点、線、面、曲面などを、球、棒、板、曲板など三次元の物質に変換すればよい。結晶中では、有機分子同士は互いに接触し、互いに貫通することはない。そのため、多数の有機分子が、回転軸やらせん軸の周りで同一面上に置かれることは滅多にない。従って、2回回転や2回らせんの分子集合体は、重ならない鏡像体を作ることになる。このような鏡像対称（キラリティ）の発生は、結晶学の確立以来、一世紀にわたって隠されてきたと言える。言い換えれば、有機結晶は、すでに幾十万の構造データが登録されている、未知キラリティの宝庫である。

さらに面白いことは、板の2回らせんの場合、板がらせん軸に対し傾斜すると、山側と谷側が識別できるようになる。つまり、2回らせんの軸方向が識別可能となる。これは、タンパク質の片方（アミノ末端）から他方（カルボキシ末端）への方向性が識別できるのと似ている。こうして、2回らせんが左

右に加え、上下も識別可能な四角柱であることが明確になった。

このような柱を束にすると考えれば三次元物質になるので、低次元から高次元へ階層的に結晶生成を考察できる。すなわち、2回らせんの四角柱が同一方向に並ぶと二次元の層となり、この層が積み重なると、三次元の積層体すなわち結晶となる。このとき、右巻きの柱だけが束になれば、右型の層、右型の結晶が生成する。一方、左巻きの柱のみからなる層、結晶もできる。当然、左右の柱が混じった層、積層もできる。このような束集合は、結晶学では空間群として見事に体系化されている。しかし、空間群はあくまで数学的で、上下左右を識別する幾何学的要素を含んでいない。そこで、2回らせんを含む空間群を、上下左右のあるらせんの束集合として幾何学的に理解する方途が開ける。結晶に関わる230種の空間群の内、かなりの数がこのような束集合として、理解できるであろう。

6. 2回らせんと自然の非対称性

棒や板から連想されるように、鏡像対称を示さないアキラル有機分子から、鏡像対称を示すキラル柱、キラル層、キラル積層体、すなわちキラル結晶が作れる。無機化合物の水晶は、左型と右型の結晶がある。この場合、アキラル珪酸から、3回らせんを含むキラル結晶ができています。2回らせんをもつ無機結晶も多数ある。同様に2回らせん高分子でも、アキラル単量体（モノマー）から、キラル高分子（ポリマー）ができてよい。

宇宙の始まりから、いろいろな物質が創られてきた。素粒子から、クォーク、原子核、原子、分子、高分子、分子集合体、細胞、多細胞、臓器、生物へと連綿と続いてきた。それぞれの物質は何らかの非対称性をもつ。分子の場合、主に正四面体構造を基にして、鏡像対称（キラリティ）が研究されてきた。分子集合体の場合、不等面四面体構造を基にして、分子キラリティより遥かに自由なキラリティ発生を研究できる道が開かれた。

7. おわりに

人や書物との縁がなければ、このような研究は生まれなかった。筆者は、1973年大阪大学助手になり、恩師竹本喜一先生の著書「包接化合物の化学」を読

み、キラルな天然物デオキシコール酸とその結晶に出会い、不斉包接重合を研究した。1981年4月から一年間、ドイツ南西部のシュツットガルトに留学した。歴史好きにとっては、科学技術の源流に触れる絶好の機会だった。ドイツ留学の縁で、1987年三木邦夫先生（現、京大教授）にコール酸包接結晶のX線構造解析を行って頂き、結晶学に接するようになった。1989年岐阜大学に移り、佐田和己先生（現、北大教授）と素人による結晶構造解析を始めた。1995年大阪大学に戻り、パソコン性能の向上、X線結晶構造解析の自動化、装置価格の低下、分子グラフィックスの高度化を満喫した。2006年、ベンゼンの2回らせん集合体に出会った。「自然界に

おける左と右」(ガードナー著)や「美の対称性」(新井朝雄著)、「X線結晶構造解析」(大橋裕二著)などを読み、事実と理論のギャップを克服するのに、10年近くかかった。スタッフや学生と研究の面白さを堪能し、2013年定年退職となった。研究生活40年と言っても瞬く間である。

有機結晶小話の結論は、こうである。重力を軸とする生活で、私たちは立つか横になることが多く、斜めになることが少ない。重力の効かない結晶の中では、何らかの軸に対し、有機分子は斜めになるのが普通である。そのため、分子集合で鏡像対称(キラリティ)が発生する。アキラル有機分子からキラル結晶が生成するのは、不思議ではない。

