

【序論】最も簡単なアミノ酸であるグリシン結晶は、常温常圧で3種の多形が存在する。 α 形は準安定（高温形）であり、 β 形は最も不安定であり、 100°C 以下の加熱あるいは機械的衝撃で α 形に転移する。 γ 形は常温で最も安定である。圧力がこの結晶形の安定度にどのような効果をもつのかを検討するために、 γ 形グリシンのラマンスペクトルに及ぼす圧力効果の測定を行った。

【実験】ラマンスペクトルの測定には、JOBIN YVON 社製の T64000-FU system レーザーラマン分光光度計を用いて、後方散乱法で測定した。圧力効果の測定には、TOSHIBA TUNGALOY 社製の Diamond Anvil Cell を用いた。圧力はルビーの蛍光波長の圧力依存性により求めた。

【結果及び考察】 α 形はグリシンの飽和水溶液をゆっくり蒸発させることにより晶出し、 γ 形は水酸化アンモニウム水溶液を徐冷させることにより晶出した。晶出した α 形のグリシンのラマンスペクトルを測定したところ、文献と同じスペクトルが得られた。晶出した γ 形のグリシンのラマンスペクトルを測定したところ、市販のグリシンのスペクトルと同じものが得られた。図1に α 形と γ 形のグリシンの格子振動領域のラマンスペクトルを示す。また、文献より γ 形は、 165°C で α 形に転移することが分かっているので、示差走査熱量（DSC）測定を行った。図2にDSCの測定結果を示す。DSCの測定結果は、 γ 形から α 形への転移を支持する。

グリシン結晶

γ 形のグリシン結晶（融点： 497K ）は、六方晶系で、空間群は $P3_1$ または $P3_2$ に属し4分子を含む。

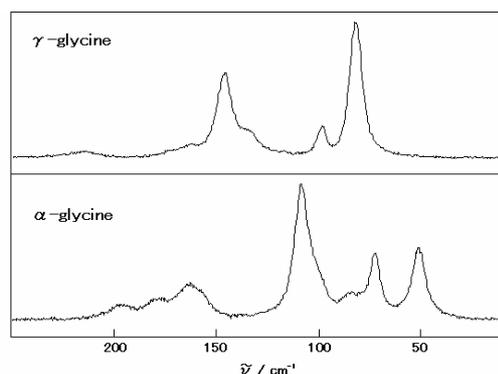


図1. 常圧でのグリシン結晶のラマンスペクトル

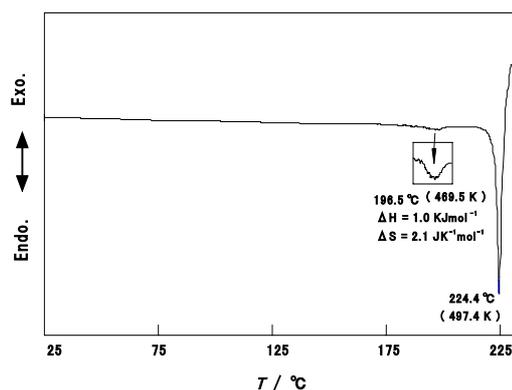


図2. γ 形のグリシン結晶のDSC曲線

圧力効果

γ 形のグリシンを用いて、1atm から約 6GPa の圧力範囲のラマンスペクトルの測定を行った。図 3 に格子振動領域のラマンスペクトルを示す。スペクトル構造は約 2 GPa で徐々に変化する。バンド 1, 2, 6 は圧力と共に強度が弱くなり、バンド 3, 4, 5 は圧力と共に強度が強くなっている。バンド 1, 2, 6 は低圧で安定な結晶相によるものであり、バンド 3, 4, 5 は高圧で安定な結晶相に由来する。また、高圧において出現するバンド 3, 4, 5 を 1 気圧に外挿しても、 α 形の振動数とは異なり、高圧相は α 形ではない。図 4 に番号をつけたバンドに対して圧力に対する振動数のプロットを示す。格子振動のシフトは他の水素結合をもたない分子性結晶に比べて小さい。一般に水素結合している結晶は水素結合をもたない分子性結晶に比べパッキング係数が小さいため、圧力によるシフト量が小さいと考えられる。

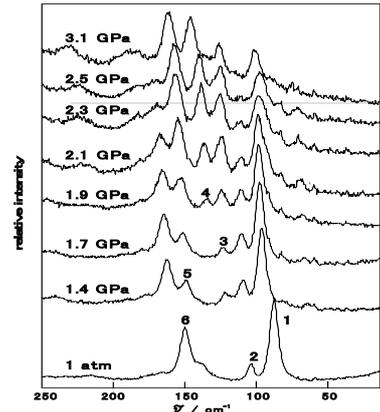


図3. 格子振動領域におけるラマンバンドに対する圧力効果

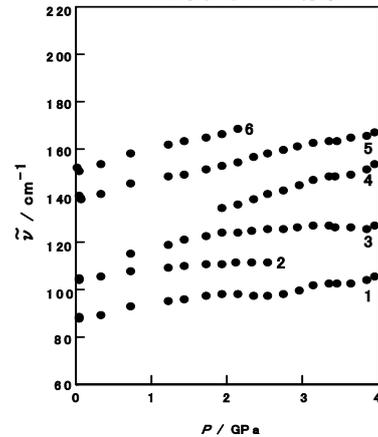


図4. 格子振動における P-νプロット

図 5 に分子内振動領域のラマンスペクトルを示す。スペクトルより、バンド 7, 9, 11, 13 は圧力と共に強度が弱くなり、バンド 8, 10, 12, 14 は圧力と共に強度が強くなっており、格子振動と同様の結果が得られた。図 6 に番号をつけたバンドに対して圧力に対する振動数のプロットを示す。一般に、水素結合に関与する分子内振動は圧縮によってさらに水素結合が強くなるため、圧力と共に低振動数にシフトすることが知られている。今回観測したグリシンのシフトは、1atm の状態ですでに水素結合を形成しているが、水素結合をもたない分子性結晶と同じくわずかながら高振動数にシフトしている。したがって、観測されたバンドは水素結合に関与していないバンドであると考えられる。今後、 α 形及び β 形の圧力効果の測定を行い、結晶形に及ぼす圧力の効果について議論していきたい。

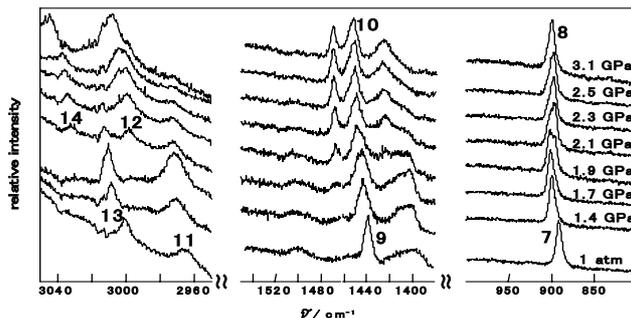


図5. 分子内振動領域におけるラマンバンドに対する圧力効果

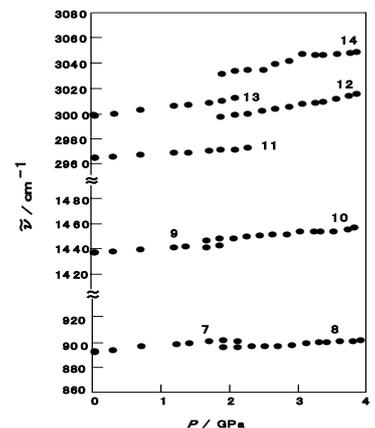


図6. 分子内振動における P-νプロット