

CeF₃ 単結晶の光軸に垂直な方向の Faraday 効果の正確な測定

○朝日透^{1,2}、中川鉄馬^{3,1}

(¹ 早大先進理工、² 早大ナノライフ、³ 神奈川産技総研)

近年、光通信や材料加工の分野において、レーザー光の発振強度の不安定の原因となる戻り光を遮断するため、磁場印加により発現する偏光面の回転 (Faraday 回転, FR) を利用した光アイソレータ材料の研究が盛んである。一方、既存の旋光計や円二色性分散計といった光学測定装置では、直線複屈折 (LB) や直線二色性 (LD) といった光学的異方性が発現する方向の FR の測定は不可能であったため、これまで、FR の研究が立方晶系結晶、異方性結晶の光軸方向、及びアモルファス材料に限定されていた。したがって、FR を利用した光学素子である光アイソレータの開発は、等方性材料以外はほとんど無視されてきた。

一方、我々が独自に開発してきた一般型高精度万能旋光計 (Generalized-High Accuracy Universal Polarimeter, G-HAUP) は、異方性媒質における光学活性、自然円二色性、LB, LD の同時スペクトル測定が可能な光学測定装置である [1]。本装置の試料室に、

光の伝搬方向に平行ないし反平行な外部磁場を印加出来る磁石を導入すれば、異方性材料の FR, 磁気円二色性 (MCD), LB, 及び LD の同時スペクトル測定が可能になると考えられる。

そこで、本研究では、*P*-3c1 に属する一軸結晶である CeF₃ 単結晶 (図 1) の光軸 (*c* 軸) 方向及び光軸に垂直な (*a* 軸) 方向の FR, MCD, LB, 及び LD スペクトルを G-HAUP により測定することとした。

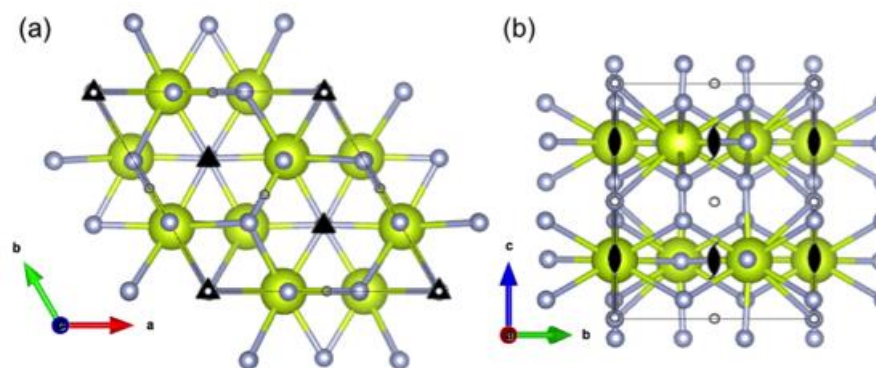


図 1. CeF₃ 単結晶の結晶構造 (a) *c* 軸方向、(b) *a* 軸方向

[1] M. Tanaka *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 175303 (2012)

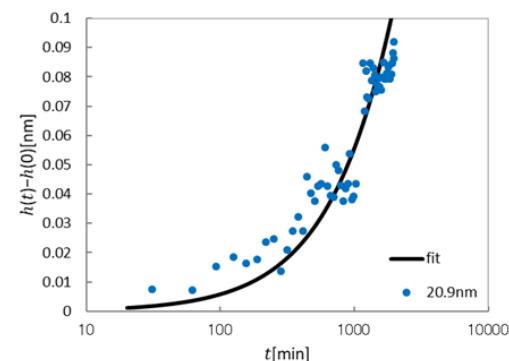
基板依存性を有する PMMA 超薄膜に顕れる膜厚の長時間緩和

○小西真晶, 松本大輝, 鳴川啓輔, 高橋功

(関学大院理工)

品質向上や性能の高度化に伴ってナノスケールの高分子材料の構造や物性のより高いレベルでの理解が求められている。しかしながら高分子薄膜においては分子鎖の運動が容易な表面領域と困難な界面領域とが存在し、いわゆる動力学的に不均一な系が形成されるため、多くの点でバルクとは異なる物性を示すことが知られている。我々の研究グループではX線反射率(XR)法を用いてSiO₂、SiOH、水晶(001)面、それぞれの基板上に形成されたポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)薄膜の膜厚の長時間にわたる変化を精密測定し、動力学的不均一性が顕著な層状構造における平衡状態への遅い緩和の解明を行ってきた。具体的には各基板上にスピンコートしたPMMA薄膜を140℃で12時間、低真空状態でアニール処理を2回行った後にXR法で膜厚の時間変化を測定し、得られたデータをKWW(Kohlausch-Williams-Watts)関数でフィッティングし、緩和時間、初期膜厚と平衡状態の膜厚の差、緩和モードの分布の広がりを示す指数を評価している。先行研究(SiO₂基板上に形成された超薄膜)によれば、PMMA薄膜は速い緩和と遅い緩和の少なくとも二種類の緩和が同時進行しており、それぞれ表面お

よび界面領域における緩和であるとされている^[1]。一方、PMMA薄膜との相互作用がより強いSiOH基板を用いるとSiO₂基板上の薄膜で観測されたような二種類の緩和は明瞭には現れず、界面領域の緩和が相対的に大きくなったものと考えられる。図1に単分散アタクチックPMMA($M_w = 815,100$ g/mol、 $M_w/M_n = 1.09$ 、 $R_g \approx 28$ nm、 $h(0) = 20.9$ nm)膜の膜厚の時間変化の例を示す。高分子ガラス薄膜に特徴的な時間の経過に伴う膜厚の増大(正の緩和)が認められていることが判る。



[1] 關屋和貴、鳴川啓輔、味地宏樹、溝端舜、小河重三郎、高橋功、日本結晶学会年会(大阪府立大学、2015年10月18日)

図1. PMMA膜厚の長時間変化

OA-I-03

導電性高分子 P3HT 膜における界面構造の観察

○片江 良, 高瀬 真優, 高橋 功

(関学大院理工)

結晶性の高分子薄膜では閉じ込め効果や基板との相互作用により、膜中に形成される微結晶の軸方位に配向が生じる場合がある。代表的な導電性高分子として知られている Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)の薄膜では、配向性に伴ってキャリア易動度の異方性も誘起されるため、薄膜内の分子配向を決定する因子の特定と制御法の確立は基礎のみならず応用上の観点からも極めて重要である。クロロホルムを溶媒とした P3HT 溶液を用いて Si(100)基板上でスピコートを行うと、分子鎖が基板表面に垂直に配向した Edge-on 配向微結晶と平行に配向した Face-on 配向微結晶が共存した薄膜が得られるが、我々はそれぞれの配向の微結晶が薄膜中で(表面領域・バルク領域・界面領域)どのように分布しているかを GIWAXS(微小角入射広角 X 線散乱)の入射角依存性を用いて調査した。その結果、表面領域には Edge-on 微結晶が多く存在し、界面領域には Face-on 微結晶が支配的で

あることが明らかになった[1]。しかしながら、この手法では界面情報は表面情報との足し合わせとして得られるので、界面領域のみの情報が得られることが望ましい。今回はグラファイト結晶のへき開性を利用することで P3HT 薄膜の界面領域を(ほぼ)表面に露出させたサンプルを作製し、界面領域に存在する微結晶の GIWAXS および AFM による直接的な観察を試みたので報告したい(図 1)。さらに界面領域における Face-on 微結晶の優先的成長を利用して Face-on 配向エピタキシャル膜の作製も試みる予定である。

[1] 片江良、高橋功、日本結晶学会（広島、2017 年 11 月 24 日）

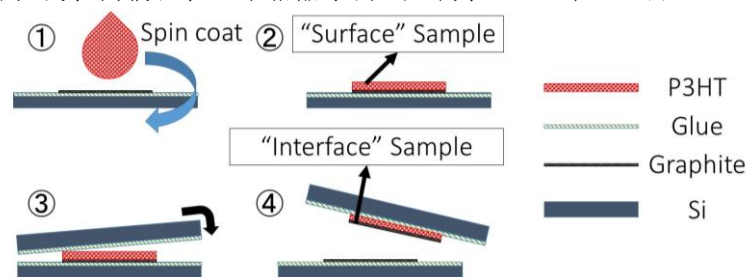


図 1 サンプル作製過程

OA-I-04

ガラス転移点(T_g)を含む様々な温度でのガラス形成ポリスチレン薄膜の緩和過程

○西尾孔明, 玉野雄一郎, 高橋功
(関学大院理工)

高分子は薄膜材料としての応用が広範に展開されており、その物性の解明は非常に重要な課題である。疑二次元系と見なすことができる分子の慣性半径程度の膜厚を有する高分子薄膜ではバルクでは観察されなかった特異な現象がいくつも報告されている。例えば、ガラス状態にあるバルク試料では時間の経過と共に体積が減少する長時間緩和が観察されているが、薄膜ではそれとは逆の、時間経過に伴う膜厚の増大が観察されている。この様な薄膜に固有の膨張型の緩和のメカニズムを解明することが本研究の目的である。今回は慣性半径よりも十分に薄いポリスチレン (PS) 膜を用いて複数の温度 (27°C、40°C～100°C までの 10°C 毎) で膜厚緩和の温度依存性を観察した。トルエンに溶解した単分散非晶質 PS (重量平均分子量=955,000 g/mol、慣性半径 ≈ 30 nm) を Si(100)基板上にスピンコートし、厚さ約 6 nm の膜を製膜した。残留溶媒の揮発と熱履歴の消去のため 140°C で 12 時間アニールした後、液体窒素を用いて上記のそれぞれの温度まで急冷し、その温度を維持しつつ真空中で X 線反射率法の測定を行い、膜厚の時間変化を評価した。それぞれの

時間における初期膜厚からの変化をプロットし、Kohlausch-Williams-Watts 関数 (KWW 関数) を用いてフィッティングを行った。その結果、図 1 に示されている様な緩和規模 $h(t) - h(t=0)$ の急激な減少が認められた。今回の研究は数百分から千分程度の緩和時間を有する構造緩和がそれぞれの温度における薄膜の膨張に関係していることを示唆している。

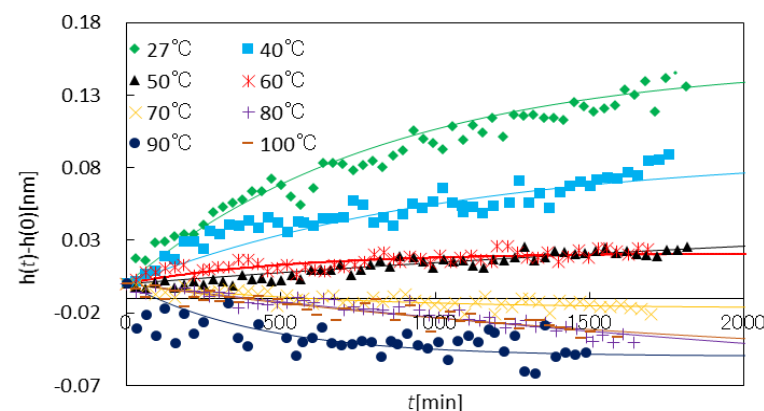


図 1 各温度領域における PS 薄膜の膜厚変化

超臨界ナノ材料合成放射光その場観察測定条件の最適化

○藤田知樹¹、笠井秀隆^{1,2}、西堀英治^{1,2}

(¹筑波大学数理物質科学研究科、²筑波大学数理物質系)

超臨界ナノ材料合成では、合成の条件により粒子のサイズ・形状が変化する。合成条件と粒子構造の相関の解明は、超臨界流体の学理構築の観点から興味深い。我々は、Iversenらの核生成の研究[1]を参考に、超臨界水(温度>647.3 K、圧力>22.1 MPa)中のナノ粒子合成に対する放射光その場観察測定装置を開発した[2]。今回は、測定データを構造解析するための測定条件の最適化について報告する。

図 1a に 2 次元検出器で測定したデバイ・シェラー環の一部を示す。環上に粗大粒子によるピークが存在し、構造解析には適さないデータであることがわかる。この成長を抑制するために測定装置にピストン型振動子を装着し、合成中の粒子に振動を与えた。さらに、SPring-8 BL02B2 回折計の ω 軸で試料を測定中揺動させ試料が一か所にとどまり粒子成長をすることができる限り低減させた。

図 1b に最適化した条件下で 1 次元検出器により測

定した回折パターンを示す。複数回の測定でいつも同じ強度関係のパターンが得られるようになった。回折パターンに対してリートベルト解析を行い、超臨界・液相・気相の合計 6 点の温度圧力条件で合成したセリアナノ粒子について、構造パラメータの時間変化を決定した。

[1] E. D. Bojensen & B. B. Iversen, CrystEngComm. 16,(2016)

[2] 藤田知樹ら日本結晶学会平成 29 年度年会、広島、2017 年 11 月

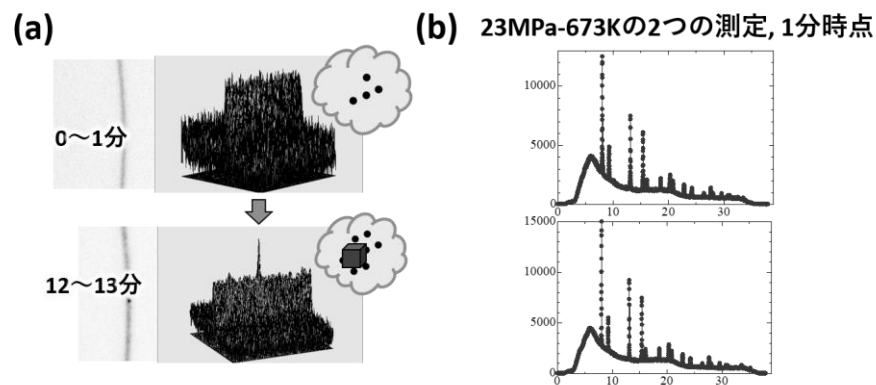


図 1 (a)2 次元検出器で測定したデバイ・シェラー環の一部

(b)1 次元検出器で測定した回折パターン

OA-I-06

Direct derivation 法を用いた非晶質成分を含む混合物試料の定量分析

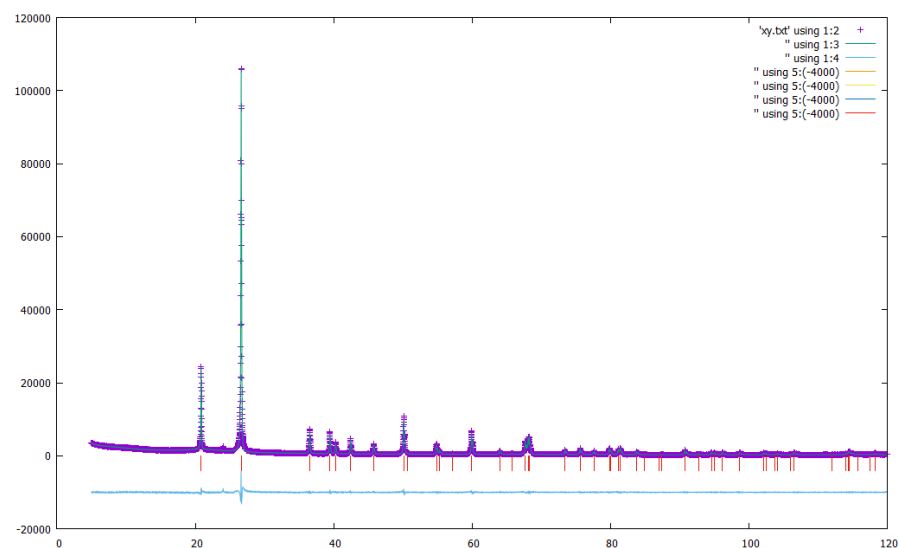
○虎谷秀穂・表和彦・生天目由紀子
((株) リガク)

Direct derivation (DD) 法は、最近提案された新しい X 線定量分析法である。リートベルト法で計算される構造因子の二乗の和 (回折線強度の和) は、化学式中の個々の原子に属する電子の個数の二乗の和に置き換えることができる。それ故、DD 法では、結晶構造パラメータの代わりに各相の化学組成を用いて重量分率を求めることができる。

上記“回折線強度の和”に該当する観測値として、DD 法では広角 2θ 域で観測された各相の積分強度の和、あるいはその 2θ 域におけるプロファイル強度の積分値を用いる。対象試料が非晶質相を含む混合物の場合、その非晶質成分が与えるハローパターンが得られれば、内部標準試料や検量線を必要とせずに、DD 法を適用して非晶質成分の定量分析を一度の測定で実施できる。

結晶相: α - SiO_2 (80 wt.%) と非晶質相: SiO_2 glass (20 wt.%) 混合試料に対する whole-powder-pattern fitting (WPPF) の結果を図 1 に示す。この図では観測パターンはあたかも α - SiO_2 単一相のものに見えて、非晶質相存在の痕跡を見つけるのは困難である。しかし、DD 法の適用により、0.37wt.%の誤差 (この系の他の組成比に対して 0 – 1.5wt.%の誤差) で定量できることが示

された。3 成分系など、他の試料に関する結果と併せて報告する。



ホモエピタキシャル GaN (0001)格子面の方位マッピング

○坂田修身、Jaemyng Kim, Okkyun Seo, Chulho Song, 廣井慧、
Yanna Chen, 色川芳宏、生田目俊秀、小出康夫
(物質・材料研究機構)

GaN ウエハの全面にわたる結晶性をX線回折トポグラフィやロッキング曲線によって調べ報告した[1,2]。さらに、2インチウエハ全面にわたる格子面の歪みをマッピング可視化したので、その方法や結果を紹介する[3]。
[試料・測定]試料はホモエピタキシャル p -GaN であり、厚さ $2\mu\text{m}$ GaN($1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ Mg ドープ) / 厚さ $1\mu\text{m}$ GaN / GaN (0001)基板 (直径2インチ、厚さ $330\mu\text{m}$ 、ハイドライド気相成長) であった。波長 $1.284\text{\AA}$ のX線を試料表面に対し入射角約 0.58° で全浴させ、 $11\bar{2}4$ ブラッグ条件近傍で、回折像をフラットパネルX線検出器に記録した。試料アジマス角を 120° 回転し、 $1\bar{2}14$ 反射についても同様に回折像を記録した。測定は、SPring-8 BL20B2で行った。検出器のピクセルサイズは $50\times 50\mu\text{m}$ であった。
[解析の基礎、結果]試料上の $50\mu\text{m}$ 離れた各位置からの回折強度を別々に検出できると仮定すると、 $11\bar{2}4$ 反射の測定からは、試料全体の平均 $[11\bar{2}0]$ と $[0001]$ の張る数学的

な面への各場所の $q_{11\bar{2}4}(x,y)$ の投影が決定できる。同様に、 $1\bar{2}14$ 反射の測定から、試料全体の平均 $[0\bar{1}10]$ と $[0001]$ の張る数学的な面への等価な $q_{1\bar{2}14}(x,y)$ の投影が決定でき、合成したベクトルを $[0001]$ 方向に変換することで $q_{0001}(x,y)$ をマッピングできる

(図1)。さらに、 $q_{0001}(x,y)$ の傾き角の度数分布を解析したところ、度数分布のFWHM幅は約 0.03° であった。本研究は文部科学省「省エネルギー社会の実現に資する次世代半導体研究開発」の委託を受けたものである。
[1] Y. Lou, O. Sakata *et al.*, *CrystEngComm* **20**, 2861 (2018).
[2] O. Seo, O. Sakata *et al.*, *AIP Advances* **8**, 075318 (2018).
[3] J. Kim, O. Sakata *et al.*, *Appl. Phys. Express* **11**, 081002 (2018). DOI: 10.7567/APEX.11.081002

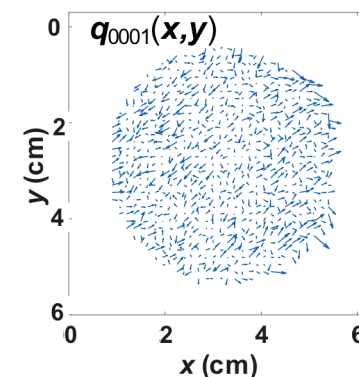


図1 ウエハの(0001)格子面のゆがみの方向。

OA-I-08

粉末X線回折データに対する逆畳み込み・畳み込み処理の自動化

○井田隆・野村勝裕
(名工大セラ研・産総研)

近年、普及型の粉末X線回折測定装置にも位置敏感型半導体X線検出器が標準的に搭載されるようになり、粉末回折測定の実効率は飛躍的に向上している。粉末回折測定のためのX線源としては主に銅アノードの封入管が用いられる。銅アノードから放出される特性X線のうち $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ ($\text{KL}_{2,3}$) 放射が主に利用されるが、同時に放出される $\text{Cu K}\beta_{1,3}$ ($\text{KM}_{2,3}$) 放射の影響を軽減するために 0.2 mm 程度の厚さのニッケル箔をX線行路上に挿入してフィルターとして利用する例も多い。しかし、弱められた $\text{Cu K}\beta$ 放射に由来する微小な回折ピークと Ni K -吸収端に由来する背景強度領域での段構造、また、銅アノードのタングステン汚染による W L 放射に由来する回折ピークなどが精密な解析を困難にする面がある。

横軸に対数正弦スケールを用いれば、現実的な分光プロファイル・モデルの逆畳み込みと仮想的な単一ピーク・プロファイルの畳み込みを同時に施すことにより、 $\text{Cu K}\alpha_2$, $\text{K}\beta$ 放射, Ni K -吸収端, W L 放射等の影響を除

去しうる(図1)。本発表ではこの逆畳み込み・畳み込み処理の自動化へ向けた取り組みについて述べる。

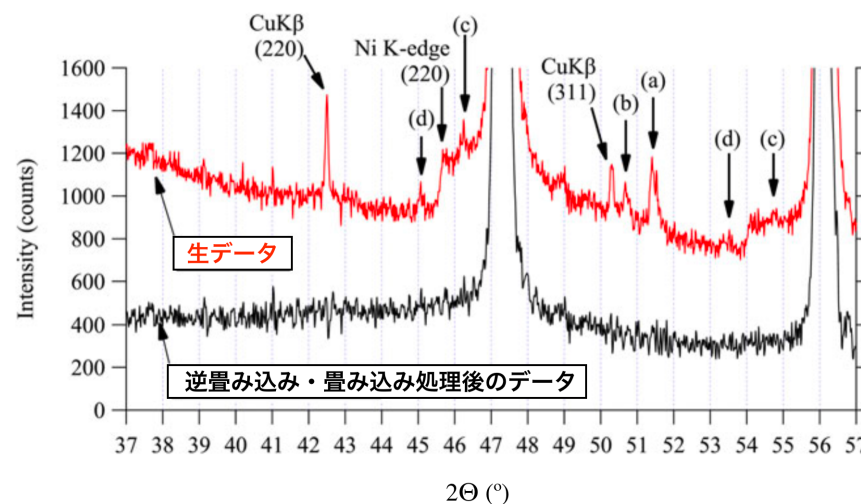


図1. 逆畳み込み・畳み込み処理による微小ピーク除去の例。

OB-I-01

新規キニーネ臭化水素酸塩結晶の構造と脱水和転移挙動の解明

○野上眞、関根あき子、植草秀裕
(東工大理)

医薬品原薬結晶の脱水和・水和転移による構造変化は、安定性や溶解度、生物学的利用能などの物性にも変化をもたらすため、そのメカニズムを結晶構造から解明することは重要である。

マラリヤの治療薬として古くから知られるキニーネ塩酸塩は一般に二水和物結晶として市販されているが、その脱水和・水和転移挙動に関する報告は少ない。そこで本研究ではキニーネ塩酸塩二水和物結晶の脱水和転移挙動について調べた。次に塩交換により新規のキニーネ臭化水素酸塩水和物結晶を作成し、その脱水和転移挙動を塩酸塩結晶と比較した。

単結晶 X 線構造解析の結果、キニーネ臭化水素酸塩水和物結晶は塩酸塩とキニーネ分子の配列が類似した同形構造をとることが分かった (図 1)。湿度による脱水和転移挙動も類似しており、どちらの水和物結晶も単結晶に乾燥窒素ガスを吹き付けることで単結晶状態を保ったまま無水和物結晶へと転移した。これは結晶

中の水分子とイオンがチャネル状に存在しており、水分子はこのチャネルを通して容易に脱離するためキニーネ分子の配列を大きく変えることなく単結晶状態を保ったのだと考えられる。一方、加熱による脱水和転移挙動を調べると、臭化水素酸塩は塩酸塩に比べて約 20 度低い温度で無水和物結晶へと転移することが明らかになった。本発表では、この脱水温度の違いについて、結晶構造と熱分析による速度論的解析から求めた脱水和転移の活性化エネルギーの 2 つの観点から議論する。

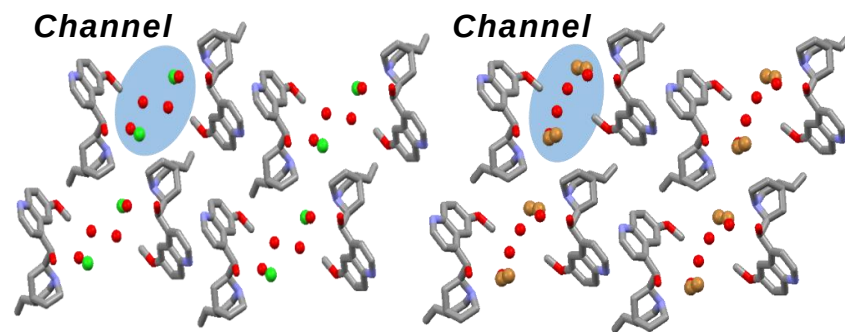


図 1 塩酸塩 (左) と臭化水素酸塩 (右) の結晶構造

OB-I-02

グアノシン 5'-リン酸二ナトリウム七水和物における 水蒸気圧誘起による擬似多形間転移

○坪野谷真朗^{1,2}・山村滋典¹・猿渡茂¹・菅原洋子¹
(¹北里大院理・²聖マリ医大)

グアノシン 5'-リン酸二ナトリウム(Na_2GMP)七水和物結晶¹⁾(W相)は、相対湿度(RH)に依存して結晶水数が変わり構造転移が誘起される(図1)。これまでに乾燥過程において20~10%RH領域で出現するM1相(5.3水和物)、10~5%RH領域で出現するM2相(2.1水和物)、湿潤過程で出現するM3相(5水和物)の結晶構造を報告してきたが、今回、0%RH近傍で安定なD相(0.5水和物)について Pseudomerohedral 双晶として結晶構造を決定した(表1、図2)。

表1 結晶学的パラメータ

	晶系	空間群	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$b/^\circ$	Z'
W相	直方晶	$P2_12_12_1$	9.034	21.36	22.25	90	2
M1相	直方晶	$P2_12_12_1$	8.860	64.35	21.25	90	6
M2相	直方晶	$P2_12_12_1$	24.73	21.73	18.88	90	6
M3相	直方晶	$P2_12_12_1$	8.894	22.04	20.26	90	2
D相	単斜晶	$P2_1$	16.92	8.454	21.73	90.03	4

結晶水の離脱に伴う Na^+ の変位により単斜晶に転じ、GMPの積層方向に沿った 2_1 軸のみが存在する。 2_1 軸近傍の Na^+ を架橋し、 $-\text{PO}_3^{2-}$ に水素結合した結晶水が残存している。擬似多形間の転移の全体像を議論する。

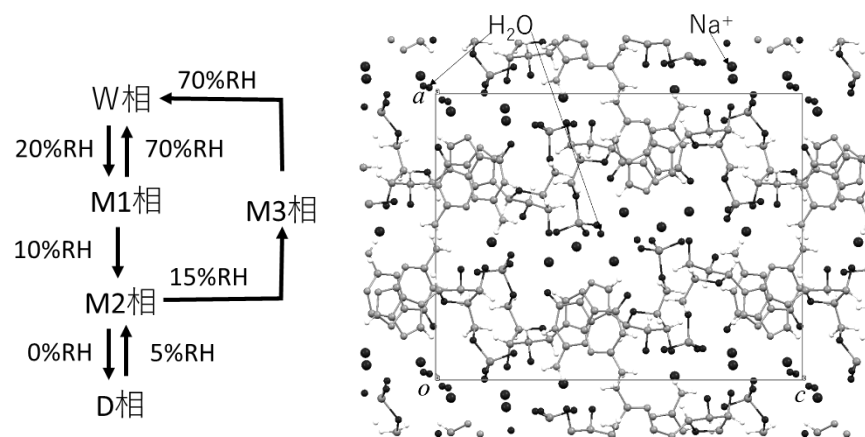


図1 相転移の概要

図2 D相($\text{Na}_2\text{GMP} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)の結晶構造

1) Katti, S. K. *et al.* (1981). *Acta Crystallogr.* **B37**, 1825.;
Barnes, C. L. *et al.* (1982). *ibid.* **B38**, 812.

OB-I-03

L-プロリン共結晶による酸性 NSAIDs の光学分割

○岩城凌士・関根あき子・植草秀裕
(東工大院理)

キラルな医薬品原薬分子は、エナンチオマー間でしばしば異なる薬理作用を示す。一般に医薬品原薬の光学分割にはジアステレオマー塩形成法が用いられるが、適用は医薬品原薬が塩を形成できる場合のみである。一方、キラル分子との共結晶作成による光学分割には、このような制限がないが、共結晶を利用した光学分割についての報告例は未だ少ない。

そこで本研究では、L-プロリン(L-Pro)との共結晶作成により医薬品原薬分子エトドラク(以下 ETD)及びイブプロフェン(以下 IBU)の光学分割を行った。L-Pro はキラルなアミノ酸であり、安全な食品添加物であるため、共結晶状態での医薬利用も可能である。ETD 及び IBU は NSAIDs(非ステロイド性抗炎症剤)の一種であり、どちらもカルボキシ基を持つ酸性のキラル分子である。

ラセミ体の ETD と IBU に対して L-Pro との共結晶化を行った結果、R-ETD-L-Pro 共結晶が優先的に晶出し光学分割に成功した。一方、IBU と L-Pro の共結晶は R 体

と S 体の IBU と L-Pro から構成され、IBU の光学分割はできなかった。同様の結晶構造は他のプロピオン酸系 NSAID でも報告されている。

結晶構造(図.1)からは、R-ETD と L-Pro 間および R-IBU と L-Pro 間に共通の水素結合様式(A)が見られたが、S-IBU と L-Pro 間には $R_3^3(10)$ の異なる様式が存在した。つまり L-Pro は多様な水素結合様式をとるため、IBU の光学分割に適さないと考えられる。L-Pro で光学分割が可能な場合とできない場合について、結晶構造や相互作用の観点から議論する。

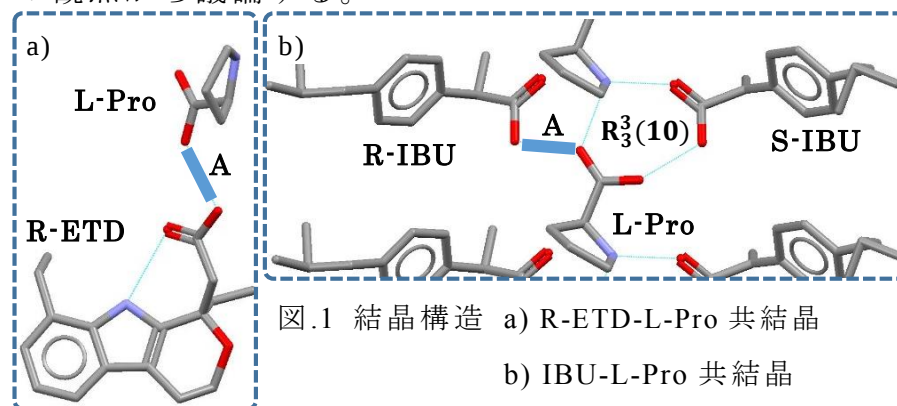


図.1 結晶構造 a) R-ETD-L-Pro 共結晶
b) IBU-L-Pro 共結晶

OB-I-04

ベンジルキラル結晶の光学活性の異方性

○中川鉄馬^{1,2}、Alexander T. Martin³、Shane M. Nichols³、
Veronica L. Murphy³、Bart Kahr^{3,2}、朝日透^{2,4}

(¹ 神奈川産技総研、² 早大先進理工、³ ニューヨーク大化学、⁴ 早大ナノライフ)

ベンジル ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$) 結晶は、 α -水晶の有機類似体と見なされ、結晶点群 D_3 に属するキラルな結晶である。これまで、ベンジル結晶の光学活性は他の有機結晶に比べ多く研究されてきたが、 α -水晶と異なり、その異方性は未だ明らかとなっていない。

本研究では、ベンジル結晶の絶対構造を単結晶 X 線構造解析により決定し、ベンジル結晶の光軸 (c 軸) 及び光軸に垂直な (a 軸) 方向の光学活性の波長依存性を一般型高精度万能旋光計 (Generalized-High Accuracy Universal Polarimeter : G-HAUP) [1] により測定した。また、ベンジル分子及びその単位格子の 589 nm における旋回テンソルを、量子化学計算し、G-HAUP による測定結果と比較した。

空間群 $P3_121$ に属するベンジル結晶の c 軸方向及び a 軸方向の光学活性は、測定波長領域においてそれぞれ、右旋性、左旋性を示すことが明らかとなり、590 nm

における光学活性はそれぞれ、 $24.3^\circ/\text{mm}$ 、 $-23.8^\circ/\text{mm}$ であった (図 1)。

一方、量子化学計算から、ベンジルのような比較的弱い分散力が支配的な結晶であっても、分子間相互作用が光学活性へ与える影響が支配的であることが明らかとなった [2]。

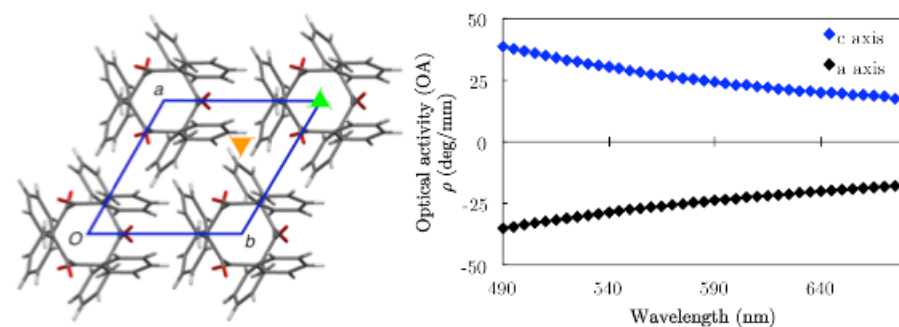


図 1. $P3_121$ ベンジル結晶の結晶構造と光学活性の波長依存性

[1] M. Tanaka *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 175303 (2012)

[2] K. Nakagawa *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 25494 (2017)

OB-I-05

ポリピリジンのプロトン付加体の合成・X線結晶構造解析と DFT 計算

○吉川直和¹、山崎祥子²、加藤なつみ¹、窪田曙¹、沢井美香¹、野田薫¹、金久展子³、井上 豪³、高島 弘¹
(奈良女大理¹・奈教大²・阪大院工³)

これまでに我々は、マイクロ波照射による分子加熱により、三座配位子として知られる 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) や 4'-(4-methyl-phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (tterpy) のプロトン付加体 [Hterpy]PF₆、[H₂terpy]ClPF₆ および [H₂tterpy]ClPF₆ を調製し、それらの結晶構造や光化学的性質を明らかにしてきた。今回、2 座配位子として bpy = 2, 2'-bipyridine, dmbpy = 4, 4'-dimethyl-2, 2'-bipyridine, phen = 1, 10-phenanthroline, dpphen = 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline, bqn = 2, 2'-biquinoline and ppy = phenylpyrazine を用いてそれぞれのプロトン付加体を調製した。[Hbqn]PF₆ は比較的強い蛍光（ピーク波長 503 nm）を示した。また、[Hbqn]PF₆ の構造を X 線結晶構造解析で明らかにし、さらに、DFT 計算を行いなぜ強い蛍光を示したのかを検討した。

プロトン付加体の合成は、bqn を HCl と反応させ、続いて KPF₆ を加えることにより単離することができた。アセトニトリルと水の混合溶媒を用いて単結晶を得た。

X 線強度測定は RIGAKU XtaLAB P200 を用い、-150.0 °C で、2θ が 148.6° までの反射データを収集した。

結晶学的データと解析結果を次に示す

CRYSTAL DATA; [Hbqn]PF₆, C₁₈ H₁₃ F₆ N₂ P, 三斜晶系、*P* $\bar{1}$, *a* = 6.9902(2) Å, *b* = 11.1102(3) Å, *c* = 11.1239(3) Å, α = 103.217(3), β = 90.027(3), γ = 96.621(3), *V* = 835.10(4) Å³, *Z* = 2, *D*_c = 1.600

Mg m⁻³, μ (CuK α) = 21.19 cm⁻¹, *R* = 0.054, *R*_w = 0.162.

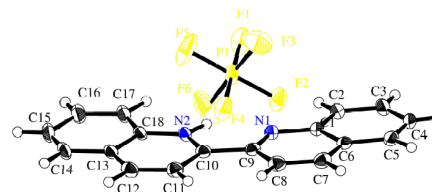


Fig. 1 [Hbqn]PF₆

得られた構造を Fig. 1 に示す。1つのプロトンが N1 原子に配位結合し、隣接する N2 原子と分子内で水素結合し、隣接する F 原子と分子間水素結合していることが分かった。その結果、bqn の 2 つのピリジン環が *cis* 配置を取り、平面構造をしていることが分かった。さらに、得られたプロトン付加体の DFT、TDDFT 計算を行った。計算の結果より、Ground 状態と Singlet 状態の構造変化を比較検討した、Singlet 状態では Ground 状態よりも比較的平面構造を取り、強い蛍光（量子収率 0.097）を示したと考えられる。

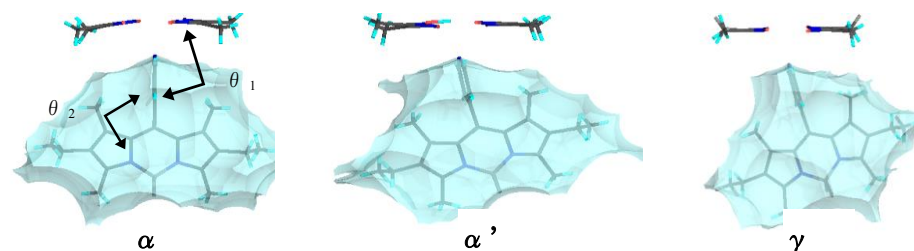
OB-I-06

光増感色素 BODIPY を配位したコバロキシム錯体の 結晶相光異性化反応

○榎本隼、細谷孝明
(茨城大院理工)

有機コバルト錯体であるコバロキシムは、その単結晶に可視光を照射することで、結晶状態を保ったままアルキル基が異性化反応などを起こす⁽¹⁾。一方で近年、蛍光色素である BODIPY を配位させたコバロキシムが水素発生触媒として働くと注目されている⁽²⁾。この反応過程で、BODIPY からコバルトに電子が移動することが報告されているが、その反応機構の詳細は解明されていない。本研究では、BODIPY-コバロキシムの光異性化反応において、BODIPY からの電子供与が及ぼす影響を解明することを目的とする。アルキル基と軸配位塩基に 3-シアノプロピル基 (3-cp)・BODIPY-py をもつコバロキシム **1** (3-cp-BODIPY-Co) の合成・再結晶により、3 種類の多形結晶 α 体、 β 体、 γ 体を得た(β 体は結晶化溶媒を含む可能性があり、構造解析が不十分)。さらに、光照射後の単結晶 X 線構造解析の結果から、 γ 体において $\lambda \geq 640\text{nm}$ の光を照射したときに占有率比で 20.0(6)% の 1-cp が観測された。一方、 α 体では異性化後の 1-cp は観測されなかったが、 $\lambda \approx 550\text{nm}$ の光を照射した際にアルキル基が乱れ、右図に示すように、ジメチルグリオキシム(dmgs)平面に対する py の二面角 θ_1 が $87.774(5)^\circ$ から $80.273(7)^\circ$ に、py に対する BODIPY の二面角 θ_2 が $89.534(5)^\circ$ から

$85.957(6)^\circ$ に変化し、 γ 体における傾斜 ($\theta_1=75.35(7)^\circ$, $\theta_2=79.35(8)^\circ$) に近い値となった (α 体の 550nm 照射後を α' 体とする)。 α , α' , γ 体の 3-cp 周りの反応空間を観察すると、 α 体では異性化を許容するのに十分な空間がなかったのに対し、 γ 体では許容する空間が空いていた(α 体: 17.22Å^3 、 α' 体: 19.39Å^3 、 γ 体: 24.59Å^3)。一方で、BODIPY 周りの反応空間を観察すると、 α 体: 198.71Å^3 、 γ 体: 169.25Å^3 と α 体ではわずかに空いていたのに対し、 γ 体にはほとんど動ける空間がなかった。 α 体と γ 体に関して光反応の違いが観測されたのは、結晶構造による置換基周りの空間の違いが原因だと考えられる。



(1) Y. Ohashi *et al.*, *Crystallogr. Rev.*, **2013**, 19, 2-146.

(2) J. Bartelmess *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 4527-4534.

OB-I-07

光増感色素 BODIPY を配位したコバロキシム錯体の結晶相光反応

○加藤佑希、細谷孝明
(茨城大院理工)

有機コバルト錯体であるコバロキシム錯体は、その単結晶に 600 nm 以上の光を照射すると結晶状態を保ってアルキル基が異性化する。一方、蛍光色素の BODIPY が配位したコバロキシム錯体(BODIPY-Co)が水素発生触媒として注目されている。これまで本研究室では、BODIPY-Co の固相および結晶相光反応を X 線構造解析・IR 測定を用いて観察して BODIPY の電子供与の機構を解明するため、3-シアノプロピル基(3cp)がついた 3cp-BODIPY-Co の光異性化反応で BODIPY が異性化を促進することを明らかにしてきた。本研究では、BODIPY による反応の促進は BODIPY-Co において一般的なのかを明らかにするため、アルキル基を 4-シアノブチル基 (4cb)、2-シアノエチル基(2ce)、1-シアノエチル基(1ce)に変え、それぞれ結晶相光反応を試みることにした。

4cb-BODIPY-Co、2ce-BODIPY-Co を合成し、単結晶構造解析したところ (図 1)、4cb-BODIPY-Co は、4cb 基がジメチルグリオキシム平面に対し垂直に立っている分

子 A、折れている分子 B の独立二分子構造をとっていた。また、4cb-BODIPY-Co は水、2ce-BODIPY-Co はベンゼンを結晶中に含んでいた。それぞれの結晶にコバロキシムの異性化に作用する 640nm 以上の光、BODIPY の吸収帯 530nm 付近の光、両方に作用する 500nm 以上の光を照射して X 線構造解析した。並行して IR 測定による光異性化反応の追跡を行った。しかし単結晶、IR 測定のいずれでも光反応による変化は確認できなかった。これはいずれの分子のアルキル基も、その周囲の反応空間の形状や大きさ (4cb 基/ $23.1 \text{ \AA}^3$, $38.1 \text{ \AA}^3$ 、2ce 基/ $11.6 \text{ \AA}^3$) が反応に伴う構造変化に適していないためと考察される。本講演では、併せて 1ce-BODIPY-Co についても報告する。

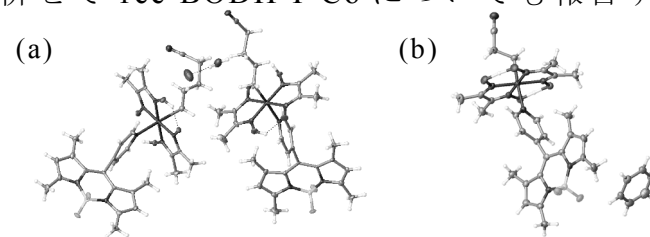


図 1. (a)4cb-BODIPY-Co の構造 (b)2ce-BODIPY-Co の構造

OB-I-08

金(I)-カドミウム(II)巨大ナノケージにおける単結晶-単結晶金属 置換反応のX線による観察

○小島達弘、今西研人、今野 巧
(阪大院理)

近年結晶学の発展に伴って、反応後も単結晶性を維持する単結晶-単結晶変換によって、外的刺激による化学反応における反応前後の構造変化及び反応過程の中間体のX線構造解析による観察が可能となっている。その鍵となるのが、反応周囲の空間設計及び反応試薬を導入するための多孔性であり、錯体化学においては、MOFs (Metal Organic Frameworks)の単結晶-単結晶金属置換反応の構造解析が数多く報告されている。しかし、そのほとんどが、結晶表面から内側へと不均一に反応が進行するものであり、反応中間体をX線構造解析によって捉えた例は、極めて稀である。

最近、我々のグループでは、三脚型の金(I)三核錯体配位子と硝酸カドミウム(II)を水中で反応させることにより、ナノサイズの多核ケージ錯体からなる無色のイオン性結晶の合成に成功している。このイオン性結晶は、非常に大きな多孔質空間と小分子が通過可能な

大きなチャンネルを有しており、硝酸コバルト(II)水溶液に浸漬したところ、結晶全体が均一に、紫色に変化していく様子が観察された。蛍光X線の結果から、この反応は、およそ1ヶ月かけて収束することがわかった。1ヶ月後の結晶の単結晶X線構造解析から、多核ケージ錯体中のカドミウム(II)イオンが全てがコバルト(II)イオンに置換されていることがわかった。また、反応が均一に進行するために、置換反応途中でも結晶性が維持され、X線構造解析による段階的な中間体の構造決定が可能となった。発表では、この反応中間体の構造について詳細に議論する。

KEK における全自動測定システムの現状と高度化

○篠田 晃¹, 山田 悠介^{1, 3}, 平木 雅彦^{2, 3}, 松垣 直宏^{1, 3}, 千田 俊哉^{1, 3}

(¹高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・構造生物学研究センター, ²高エネルギー加速器研究機構・共通基盤研究施設・機械工学センター, ³総合研究大学院大学・高エネルギー加速器科学研究科)

結晶が出たその週のうちに測定を行えると結晶化と最適化のサイクルをテンポよく回して研究出来る．KEK では 2018 年 5-6 月期から新たな利用形態として，全自動測定ビームタイムを開始した(表 1). このビームタイムは G, P, T 型課題を対象に，利用者がビームタイムの 4 日前までに利用申請を行い，ビームタイム当日までに試料を PF に送付することで，ビームラインスタッフが全自動測定システムによってデータ測定を行うものである．

全自動測定システムでは PAM による自動結晶交換，自動センタリング，そしてデータ測定を行う．自動センタリングはユーザーの持ち込む様々な種類のループや霜などの影響に左右されない様にループ形状を 3 次元的に認識してロバストにループを検出する高速なアルゴリズムを開発し運用している (図 1)．本アルゴリズムは Nylon loop や Litholoop のみならずユーザーの独自開発したループ(Hokudai loop)も特別な調整を必要とせず自

動認識する．更に認識したループ全体に X 線を用いたグリッドスキャンを行い，反射のあるセルの重心位置にセンタリングする事で結晶の中心位置でデータ測定する．これにより確実な自動測定を実現した．

表 1. 5-6 月期の測定で扱った試料数．

ビームタイム	ビームライン	利用課題数	総試料数	センタリング時間
2018 年 5 月 18 日	AR-NE3A	3	146	2 分 24 秒
2018 年 5 月 25 日	AR-NE3A	2	52	2 分 13 秒
2018 年 6 月 1 日	AR-NE3A	3	67	2 分 20 秒
2018 年 6 月 8 日	AR-NE3A	3	130	2 分 14 秒
2018 年 6 月 15 日	AR-NE3A	3	103	2 分 17 秒
2018 年 6 月 22 日	AR-NE3A	2	92	1 分 42 秒
2018 年 6 月 28 日	AR-NE3A	3	101	2 分 27 秒

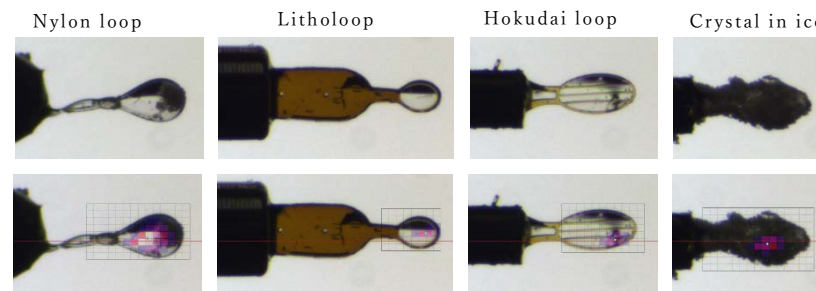


図 1. 様々なループでのセンタリングの例．

OC-I-02

良質なタンパク質結晶と回折データを効率的に得るための戦略

○千田美紀、千田俊哉
(高エネルギー加速器研究機構)

初期スクリーニングで得られた結晶をそのまま用いても目標をクリアーするような回折データが得られるとは限らない。そのため、得られた結晶の性質を効率良く改善する技術が必要とされている。

最近では Uni-puck などのカセットを用いてあらかじめ結晶を凍結し、ロボットで結晶をマウントして回折データの収集を行うことが主流になっている。以前は結晶化プレートをビームラインに持ち込んで手動で結晶をマウントし、データ収集を行いながらクライオ条件やソーキング条件を最適化することが多かったが、事前に凍結した結晶を持ち込んで各々の結晶の持つ回折能を最大限に引き出すことにより効率的に良いデータを収集するためには、昔とは異なる工夫が必要である。凍結した結晶は元には戻せず、その場で条件を変えることはできないため、化合物やクライオプロテクト等へのソーキング条件の検討を行う場合には可能な限り幅広い条件で結晶を用意すべきである。例え

ば、各々のタンパク質結晶に適したクライオプロテクトを予測することは難しいため、先入観を持たずにはじめに 10 種類程度は試すべきである。我々は共同研究を通じて様々な種類のタンパク質の結晶構造解析を進めているが、その経験からより効率的に良質な結晶や回折データを得るためにはどのような戦略で結晶の性質の評価や改善を進めるのが良いかを考え続けてきた。本発表では、我々のグループで効率的に良いデータを収集するために行なっていることを最近の成功例と併せて紹介したい。

References

1. M. Senda *et al.* (2016) *Crystal growth & Design* 16, 1565–1571.
2. M. Senda & T. Senda (2016) *Advanced methods in Structural Biology*. Springer, pp.139–152.

IDP を使用した新規ペア型酵素の戦略

澤田光平¹⁾, 田所高志¹⁾, 大和田ゆうき²⁾, 南篤志²⁾, 久米田博之³⁾,
 斎尾智英²⁾, 姚閔²⁾, 及川英秋²⁾, 前仲勝実¹⁾, ○尾瀬農之^{1, 2)}
 (¹⁾北大薬, ²⁾北大理, ³⁾北大国際連携)

Monensin 生合成をモデルケースとしてポリエーテル骨格構築機構の解明に取り組んできた。多様性を決定づけるエーテル環の導入は、エポキシド加水分解酵素ホモログである環化酵素が担うことが、最近は広く知られている。Monensin の場合、その骨格を構築するために 3 回の 5-*exo* 環化反応が必要である (Scheme 1)。しかしながら、モネンシン生合成遺伝子クラスター中には、環化酵素と相同性を持つ遺伝子が *monBI*, *monBII* の 2 つしか存在しないため、2 つの蛋白質がどのように 3 回の環化反応を触媒するかを解明することが、複雑なポリエーテル骨格構築メカニズムを一般化することと同義であると考えた。これまで、遺伝子産物である MonBI ホモ二量体、MonBI-MonBII ヘテロ二量体、基質アナログ 3 種を導入した結晶構造を解析した¹⁾。また、蛋白質のフォールディングを CD, DSC, SAXS, ¹H-¹⁵N HSQC により観測したところ、MonBII は単独ではフォールドせず、MonBI 存在

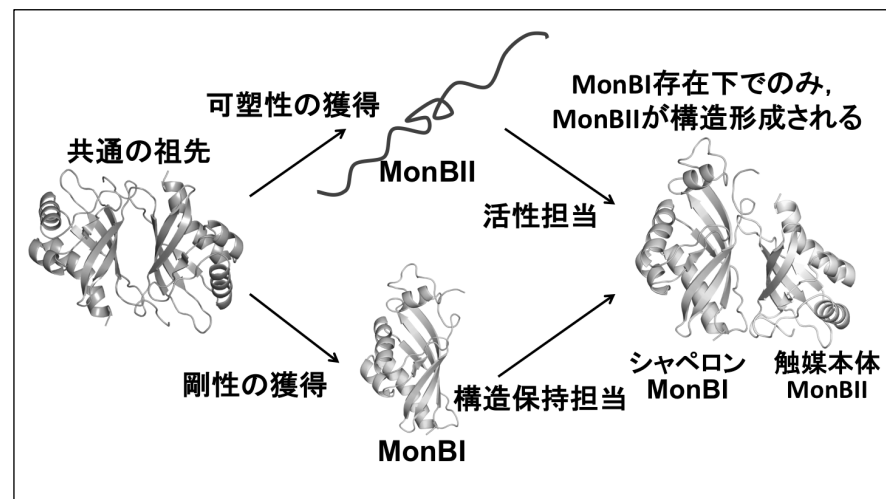


図 1. 可逆的構造形成酵素 MonBII の戦略

下でのみ結晶構造が示す構造形成をおこなうことが判明した。すなわち、「不安定な活性担当分子 MonBII 型の構造を、構造が強固な MonBI 型分子が骨格として支える」という新奇ペア型酵素の存在を提唱するに至った。

1. Atsushi Minami, Toyoyuki Ose *et al.* *ACS Chem. Biol.* **9**, 562-9 (2014)

OC-I-04

融合タンパク質技術を用いた全く新しいタンパク質結晶化

○真板 宣夫
(徳島大先端酵素)

タンパク質の結晶構造解析では結晶化が一番のネックとなるが、X線構造はタンパク質分子が規則的に整列している状態であれば解析が可能である。そこで、予め三次元格子を構築して、それに特定の分子を結合させるという結晶化のアプローチが考えられる。

このようなアプローチにより藤田らは、多孔性 MOF (Metal-Organic Framework) 結晶に低分子化合物を結合させて構造解析を行う「結晶スポンジ法」を報告した。しかし孔のサイズが小さいため、この方法でタンパク質の構造解析は出来ない。大きい孔の格子に効率よくタンパク質を結合させるには、格子そのものを生体高分子で作る方が適している。そこで人工設計タンパク質や DNA Origami で籠構造や三次元的に格子を作り、それにタンパク質を結合させて結晶構造を得る方法が提案されているが、現在まで構造解析に成功した報告はない。

私は MOF や人工設計タンパク質の代わりに天然で

多孔性結晶格子を作るタンパク質の C 末に別のタンパク質を融合させて、そのタンパク質の結晶構造解析を行うことを試みた。今回、R1EN (PDB:2EI9) にユビキチンを融合させて、ユビキチンの結晶構造を最大 1.7 Å で決定することに成功したのでその内容について報告する。

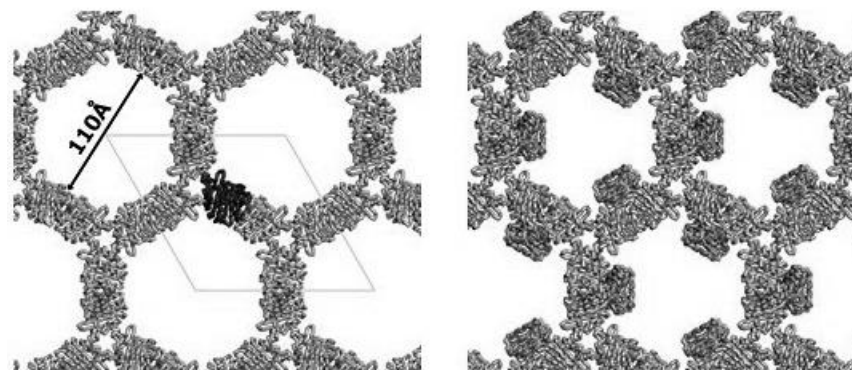


図 1 . (左) R1EN の結晶格子
(右) R1EN-Ub の結晶格子

OC-I-05

腸管毒素原性大腸菌由来 IV 型線毛と分泌タンパク質複合体の構造

○河原一樹¹、沖大也¹、丸野孝浩²、今井友也³、室賀優希¹、深草俊輔⁴、
小林祐次²、飯田哲也⁴、吉田卓也¹、大久保忠恭¹、中村昇太⁴
(¹ 阪大院薬・² 阪大院工・³ 京大生存研・⁴ 阪大微研)

腸管系病原菌が病原性を発現するための最も重要なステップは、小腸上皮細胞への付着および定着である。腸管毒素原性大腸菌 (Enterotoxigenic *Escherichia coli*: ETEC) は、他の多くのグラム陰性細菌と同様に IV 型線毛を菌体表面上に産生し、小腸への付着・定着を達成するが、その詳細なメカニズムは不明である。ETEC が保有する IV 型線毛の 1 種である CFA/III (Colonization factor antigen/III) は、14 種類の遺伝子からなる *cof* オペロンにより構築され、主要な線毛構成タンパク質 CofA と少数のみ発現する線毛構成タンパク質 CofB からなる。CofB は線毛先端部で特徴的な三量体構造を形成し、C 末端側に H 型レクチンドメインを有することから、初期付着への関与が示唆されていたが¹、その結合標的等は未同定であった。本研究で、各種欠損株等を用いた生化学実験から、我々は ETEC の小腸上皮細胞への付着には CFA/III だけでな

く、同様に *cof* オペロンにコードされ、菌体外に分泌されるタンパク質 CofJ が必須であることを発見した。さらに、X 線単結晶構造解析から、CofJ の柔軟な N 末端領域が CofB の H 型レクチンドメイン三量体の分子境界に挟まり込むように結合することを明らかにし、CofJ-CFA/III 複合体モデルの構築に初めて成功した (図)²。

本成果は、分泌タンパク質が IV 型線毛と宿主細胞の間を橋渡すことによって ETEC の定着に関与する可能性を示す結果である。

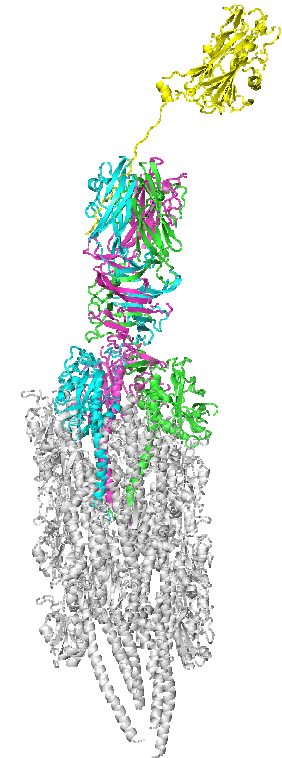


図. CFA/III と分泌タンパク質複合体モデル。

[1] Kawahara, K. et al. *J. Mol. Biol.* 2016, **428**, 1209-26.

[2] Oki, H. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.* 2018, **115**, 7422-27.

自然免疫受容体 TLR9 活性化機構の構造生物学的研究

○石田英子¹, 大戸梅治¹, 柴田琢磨², 佐藤亮太²,
三宅健介², 清水敏之¹

¹ 東京大学大学院薬学系研究科・² 東京大学医科学研究所

TLR9 は、一本鎖 DNA の非メチル化 CpG モチーフを認識して、自然免疫を活性化させる I 型膜貫通型タンパク質である。先行研究において、CpG モチーフをもつ DNA (CpG DNA) による TLR9 の二量体化機構が構造的に明らかにされた¹⁾が、CpG DNA だけの TLR9 の二量体化は弱く、実際の TLR9 の活性化には CpG モチーフ以外の DNA モチーフが介在している可能性が示唆された。本研究では、TLR9 の第 2 の DNA 結合部位に関して詳細な DNA 結合様式を明らかにし、その結合が TLR9 の活性化を促進する機構を明らかにした²⁾。

TLR9 と DNA の相互作用解析により、5'末端側から 2 番目にシトシン塩基をもつ DNA (5'-xCx DNA) が、CpG DNA の共存下において TLR9 に同時に結合し、TLR9 の二量体化を促進することを明らかにした。TLR9 と 2 種類の DNA との X 線結晶構造解析の結果、TLR9 と CpG DNA と 5'-xCx DNA (TCGCAC) は 2:2:2 複合体を形成していた (図 1)。5'-xCx DNA は TLR9 のリング型構造の上部で TLR9 の 2 つのプロトマーに挟まれるように結合

しており、二量体形成に寄与していた。5'-xCx DNA の 5'末端側から 2 番目のシトシン塩基は、複数の水素結合とスタッキング相互作用によって厳密に認識されていた。一方、1 番目および 3 番目の部位では、塩基の認識は厳密ではなかった。これらの構造的特徴は、5'-xCx DNA の配列特異性をよく説明していた。

本研究により、TLR9 が CpG と 5'-xCx という 2 つの異なる DNA モチーフを同時に認識して効率的に活性化する機構が明らかになった。

1) Ohto et al., *Nature*, 2015

2) Ohto and Ishida et al., *Immunity*, 2018

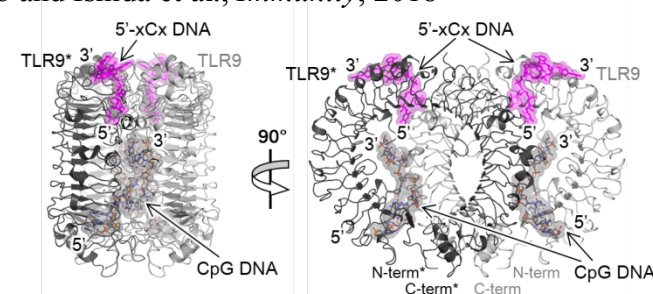


図 1 TLR9/CpG DNA/5'-xCx DNA 複合体の結晶構造
側面図 (左) および正面図 (右)。

OC-I-07

ヒト由来エンドセリン受容体B型とペプチド性逆作動薬との複合体のX線結晶構造解析

○名切千彩恵、志甫谷渉、濡木理
(東大院理)

エンドセリン受容体は、ペプチドホルモン「エンドセリン」をアゴニストとする G タンパク質共役受容体 (GPCR) である。エンドセリン受容体には ETAR・ETBR の 2 種類が存在し、血圧の制御、細胞増殖、神経発生や体液中の水分調整などを担っている。エンドセリン-1 (ET-1) の体内濃度の異常上昇は高血圧・心肥大等の循環器疾患や、がん細胞の自己増殖など様々な疾患に関与しているため、エンドセリン受容体の拮抗阻害剤は高血圧やがん、腎臓病の治療薬として研究開発が進んでおり、拮抗阻害剤であるボセンタンが肺高血圧に対する治療薬となっている。

ボセンタンの他にも ETBR に作用する拮抗阻害剤が多数存在する中で、ボセンタンと全く異なる骨格を持つ IRL2500 というペプチド性の拮抗阻害剤がある。このような特徴を持つ IRL2500 のエンドセリン受容体への結合様式は、全く不明であった。様式は、全く不明であった。

エンドセリン受容体による IRL2500 認識機構を明らか

にするために、我々はヒト由来 ETBR と IRL2500 との複合体構造を分解能 2.8 Å で決定することに成功した。IRL2500 は N158、K182、R343 といった ETBR の残基と水素結合を形成しており、一部は結合ポケットの奥深くに位置していた。それは、ロイコトリエン B4 受容体 BLT1 の逆作動薬 BIIL260 結合位置と類似していた。構造に基づいた機能解析により、IRL2500 が ETBR の逆作動薬である結果を得た。

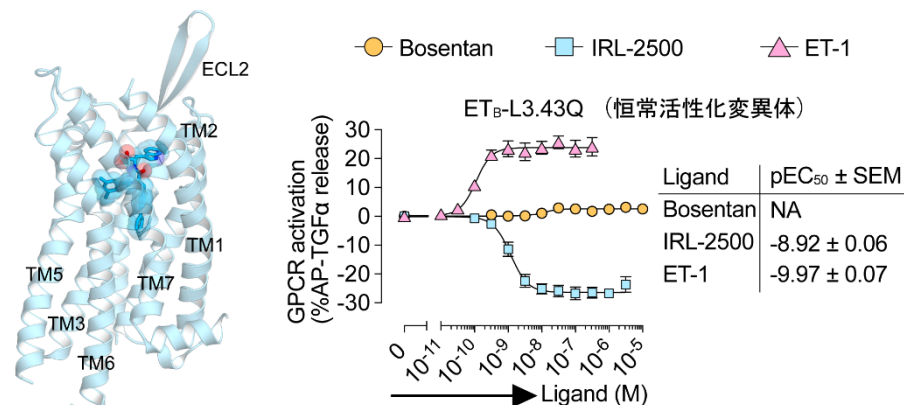


図 (左) 全体構造 (右) ETBR 活性測定比較

ATP 加水分解反応中には何が起こっているのか？

-X 線結晶構造解析による哺乳類 F_1 -ATPase のリン酸・ADP 解離の素過程の分析-

○鈴木俊治^{1,2,3}、山下栄樹⁴、馬場精喜⁵、平田邦生⁶、飯田直也⁷、熊坂崇⁵、
遠藤斗志也³、久堀徹²、吉田賢右³、野地博行¹

(¹東大院・工、²東工大・化学生命研、³京産大・総合生命、⁴高輝度光科学研究センター(JASRI)、⁵理研・SPRING8 center、⁶阪大・蛋白研、⁷早大・物理)

ATP の加水分解反応は、生体内で多くの蛋白質により利用されている。ATP 加水分解のエネルギーを他の化合物に移行させるものや、生体分子モーターのように力学的エネルギーに変換するものもある。何れにせよ一度 ATP やその結合によるエネルギーが何らかの形で蛋白質内に蓄積され、加水分解や生成物解離により巧みにコントロールされながらエネルギーは変換されていくわけであるが、この普段当たり前のように扱っている ATPase 反応は、立体構造的には良く分かっていないことが多い。

近年我々は、ATPase 駆動の回転分子モーターであるウシ F_1 -ATPase (以後 F_1) の結晶構造解析システムを確立した (最高分解能 1.55Å)。興味深いことにこの結晶システムでは、 F_1 モーター中の約 500 残基もの回転子サブユニットが結晶中で約 20 度回転しても、結晶は崩壊しないという驚くべき許容性を持っている。今までにこのシステムを用いて生成物リン酸の解離駆動の回転中間体構造を決定し、昨年度の本学会で報告した。

その後この結晶システムを使って ADP 解離段階を分析したところ、2 種類の ADP 解離中間体を入手する事

に成功した。そしてこれらの構造の比較から、p-loop に結合している ADP は、p-loop が開く構造変化を伴いながら、触媒中心に結合しているリン酸 (実験ではチオリン酸 TPi) から段階的に離れながら解離していく分子機構が示唆された。この変化は p-loop を中心に触媒部位周辺のダイナミックな構造変化を引き起こしていたが、TPi 解離過程とは異なり、回転子の大きな回転を伴わない事も判明した。つまり少なくとも哺乳類 F_1 では、分子の中に蓄積されたエネルギーは ADP 解離だけでは放出されず、次に起きるリン酸解離時にまとめて放出されると考えられる。この結果は、以前ヒト F_1 の顕微鏡一分子解析により得た回転モデルと一致する。

同時に興味深いのは、反応中の Mg^{2+} や水分子などの動きである。触媒部位で ADP と TPi を繋いでいる Mg^{2+} や、TPi 解離後に結合する TPi をミミックした水分子、そしてそれらを取り囲むアルギニンフィンガー残基や p-loop リジン残基が、黒子のように巧みに動きながら働いている。最近わかってきたこれらの興味深い動きも併せて、ATPase 反応中に蛋白質内で何が起こっているかを報告したい。

OA-II-01

液-液界面析出法で育成した C_{60} 溶媒和シート状結晶の self-patterning

○山本早織¹、金田祐子²、谷村誠²、橘勝¹
(¹横浜市大院 生命ナノ、²横浜国立大)

近年、 C_{60} 溶媒和結晶は、その独特な形状や特性から多くの注目を集めている^[1]。これらの結晶は良溶媒と貧溶媒を用いた液-液界面析出法によって効率よく育成することができる。この方法では、一般に、貧溶媒としてアルコールが用いられている。最近、我々は貧溶媒として四塩化炭素(CCl_4)を用いることで、六角形のシート状結晶を得た。さらに興味深いことに、その結晶を大気中に放置しておく、結晶外形を保ったまま表面に規則的な幾何学模様が現れることを観察した。本研究では、このような現象を **self-patterning** と呼び、これらの結晶育成と **self-patterning** のメカニズムの解明を目的とした。

C_{60} 溶媒和結晶の育成には液-液界面析出法を用いた。貧溶媒と良溶媒にはそれぞれ CCl_4 とトルエンを用い、 5°C の恒温槽で24時間静置して結晶を得た。得られた結晶は直径数十 μm 、厚さ数 μm の六角形のシート状結晶であった。その結晶をガラス板上に母液ごと滴下し大気中で光学顕微鏡によるその場観察を行った。すると時間経

過とともに、図1のように、外形を保ったまま結晶表面に規則的な幾何学的模様が現れることがわかった。

その幾何学模様は細

長いロッド状結晶からなり、その長軸は外形のいずれかの辺に沿うように整列していることがわかった。本研究では、このような現象を **self-patterning** と呼んでいる。

この結晶は初め六方晶系を示し、 CCl_4 分子が含まれていることが確認された。しかし、**self-patterning** 後のロッド状結晶は、六方晶系より対称性の低い晶系へと変化し、結晶内に含まれていた CCl_4 分子の75%が脱離したことも観測された。当日は、結晶構造の観点から **self-patterning** のメカニズムを議論したい。

[1] Fullerene nanowhiskers 2nd ed., Pan Stanford Publishing (2018)

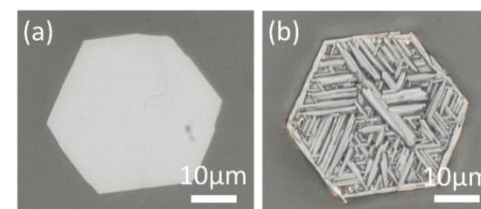


図 1. (a)滴下直後の結晶と (b)self-patterning 後の結晶

OA-II-02

情報量規準を用いた BaIr_2Ge_7 単結晶の精密構造評価

○後藤義人
(産総研計量標準総合センター)

三元系 Ba-Ir-Ge 化合物 BaIr_2Ge_7 および $\text{Ba}_3\text{Ir}_4\text{Ge}_{16}$ は、単結晶測定により超伝導を示すことが明らかになっているが、両者の類似性を調べると前者の結晶構造は不明瞭であるため[1]、単結晶 X 線精密構造解析を行った。既報よりも高対称性の空間群 $Ammm$ を用いて解析したところ、すべての独立原子について異方性原子変位パラメーターまで精密化した構造モデルを得ることが出来た。構造精密化の結果、 BaIr_2Ge_7 および $\text{Ba}_3\text{Ir}_4\text{Ge}_{16}$ は、類似した層状の Ge ネットワークを有していることが明らかになった[2]。今回は更に進んで、Ge サイトの占有率の検証を目的に、情報量規準(AIC)を用いて結晶構造モデルの精密な評価を行った。有効変数とモデルの選択に関わる本問題は、検定的方法(Hamilton's significance test)では判断し難い過適合(Overfitting)の問題に属するが、候補モデル間の AIC 値に有効な差が得られた結果、 BaIr_2Ge_7 は定比化合物であることを明確にすることができた。

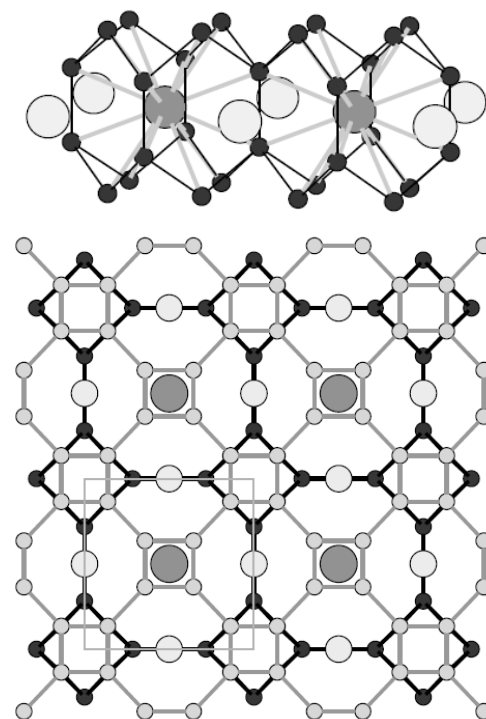


図1. BaIr_2Ge_7 の Ge ネットワーク構造

[1] M. Falmbigl, *et al.*, *Intermetallics* **36**, 61 (2013).

[2] S. Ishida *et al.*, & Y. Gotoh *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5245 (2014).

OA-II-03

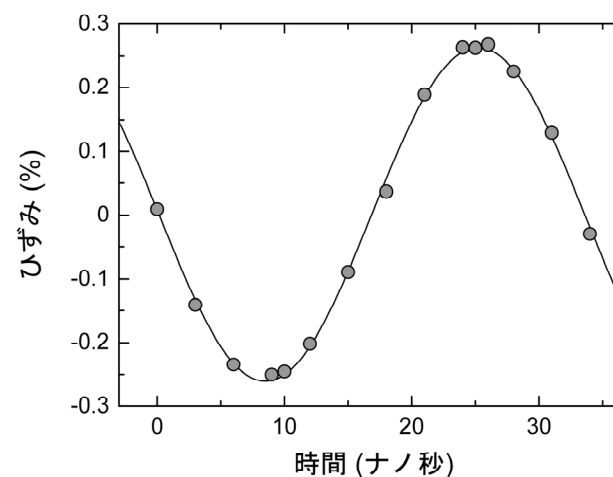
交流電場下時分割 X 線回折による共振している圧電結晶の 過渡構造解析

○青柳忍¹、大沢仁志²、杉本邦久²、中平夕貴³、
森吉千佳子³、黒岩芳弘³、武田博明⁴、鶴見敬章⁴
(¹名市大院、²JASRI、³広大院理、⁴東工大院理工)

圧電結晶は振動子やセンサー、アクチュエーターなどに幅広く応用されている。圧電性の発現機構は、一般には電場下のイオン変位によって説明される。しかしながら、電場下のイオン変位はあまりに小さいため、通常の X 線結晶構造解析では実は計測することがとても難しい。近年我々は、交流電場下で共振している圧電結晶に対して、SPring-8 の短パルス X 線を用いた時分割結晶構造解析を適用することで、水晶やランガサイト型結晶の圧電性に関する原子変位を、共振により大幅に増幅させて検出することに成功した。¹⁻³⁾

図は、30 MHz で共振している水晶振動子の格子ひずみの時間変化である。交流電場下で共振させることで、同じ電場強度の直流電場下に比べて、最大で 1 万倍に達する格子ひずみをサブナノ秒の時間分解能で追跡できた。格子ひずみが最大となる瞬間の結晶構造を

解析した結果、化学組成や結晶構造に固有の興味深い原子変位ダイナミクスが観測されている。それらの交流電場下時分割結晶構造解析の詳細を報告する。



- 1) S. Aoyagi, *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **107**, 201905 (2015).
- 2) S. Aoyagi, *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 10TC05 (2016).
- 3) S. Aoyagi, *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* (2018). (in press)

OA-II-04

SuperHRPD を用いた $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ 強誘電相の超高分解能粉末構造解析

○^{1,2,3} 野田幸男, ^{3,5} 石川喜久, ^{3,4} 萩原雅人, ³ 鳥居周輝, ^{3,4} 神山崇, ² 鬼柳亮嗣, ⁶ 伊藤満
(¹ 東北大・² 原研 J-PARC・³ KEK 物構研・⁴ 総研大・⁵ CROSS・⁶ 東工大フロンティア材料研)

酸素を同位元素置換した $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ は $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ と違って 24K で強誘電相転移することが知られている[1]. しかしながら、その構造は未だ確定していない. 我々は、J-PARC MLF BL08 の SuperHRPD を用いて高分解能粉末回折実験でこの問題の解決を目指してきた. SHRPD の分解能の最終目標は $\Delta d/d=0.03\%$ であり、これが実現できれば STO18 の問題は解決するとシミュレーション結果から予想されている. 最近になり、背面検出器の $175.3^\circ > 2\theta > 174.6^\circ$ 赤道面近くの特別に高分解能の領域のみを使用した超高分解能解析により、Si 粉末試料でこの目標に達した.

SrTiO_3 は 110K で構造相転移を行い cubic から tetragonal に相転移するが、相転移で分離しない(222)c 反射の幅から STO18 試料での分解能が $\Delta d/d=0.06\%$ で有ることが分かった. (222)c は強誘電相でも幅が変化しなかったため、orthorhombic より対称性が落ちることは無いと思われる. 図 1 は 500kW 運転時で測定された強誘電相(400)c の 12K でのプロファイルである. 図中の実線は 300K での幅を用いたローレンツ関数でのフィットである. 12K のプロファイルをフィットすると 2 本では引残しが生

じ、3 本として良くフィットできた. つまり、cubic の主軸方向を向いた orthorhombic 格子となる. Cubic 換算の格子定数は、3.8965(2), 3.8975(2), 3.9003(1) Å である. 空間群は (2a x 2b x 2c) 格子で F2mm, Fm2m, Fmm2 の可能性が高く、現在様々に条件を変えて構造解析を試行している.

[1] M. Itoh et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 3540 (1999).

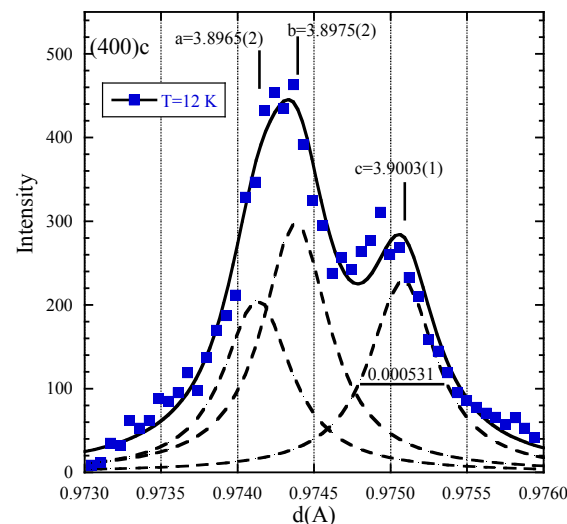


図 1 STO18 (400)c の 12K のプロファイルとフィッティング.

OA-II-05

結晶 reverse Monte Carlo 法による金属ナノ粒子の構造モデリング

○廣井慧¹、Song Chulho¹、尾原幸治²、坂田修身¹
(¹ 物材機構、² JASRI)

Reverse Monte Carlo(RMC)法は、X線全散乱測定から得られる全構造因子 $S(Q)$ を使用し、単相材料の局所構造を構築する原子構造モデリング法の一つであり、非晶質・液体材料の局所構造解析に広く用いられている[1]。金属ナノ粒子(NP)に対しても RMC 法は用いられている[2]ものの、構築される原子構造は過度に乱雑で、他の測定から得られる構造情報、例えば TEM の電子回折像[3]などと矛盾する結果を与える。我々は上記の問題を克服するために、結晶 RMC 法[4]を拡張し、金属ナノ粒子の構造モデリングを試みた。

[測定]fcc 構造を持つ Ru-NP に対する X線全散乱測定を、SPring-8 共用ビームライン BL04B2 で行った。試料を直径 1 mm のリンデマンガラス製キャピラリーに詰め、多連装検出器がインストールされている回折計を使用して測定を行った。

[解析]測定した回折強度から、キャピラリー、コンプトン散乱、添加物である polyvinylpyrrolidone の寄与を差し引

き、金属ナノ粒子の $S(Q)$ を取得した。得られた $S(Q)$ をフーリエ変換することで、還元二体分布関数 $G(r)$ を導出した。また、 $S(Q)$ を使用して、拡張した結晶 RMC 法による金属ナノ粒子の構造モデリングを行った。

[結果]図 1 は Ru-NP の $S(Q)$ と RMC 法で構築した構造モデルを示す。この構造モデルは、TEM の結果に対して無矛盾である。本研究は JST-ACCEL JPMJAC1501、JSPS 科研費 JP18K04868 の助成を受けたものです。

[1] R. L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R877 (2001).

[2] C. Song *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys* **20**, 15183 (2018).

[3] K. Kusada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5493 (2013).

[4] A. Møllergård *et al.*, *Acta Cryst. A* **55**, 783 (1999).

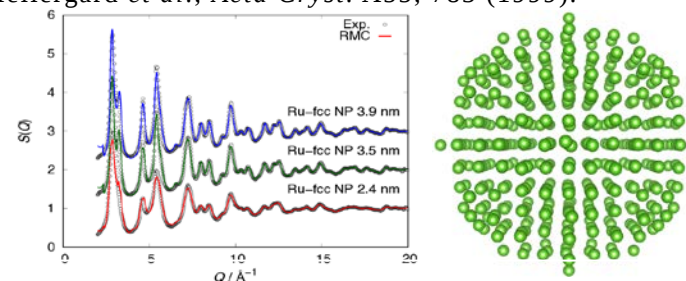


図 1 Ru NP の $S(Q)$ と構造モデル(2.4 nm)

OA-II-06

対称中心を持たない立方晶複合アニオン化合物 $\text{Co}_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$ の構造相転移と磁気構造

○下野聖矢¹, 石橋広記¹, 河口彰吾², Sanghyun Lee³, 萩原雅人³, 鳥居周輝³,
神山崇³, 市橋克哉⁴, 西原禎文⁴, 井上克也⁴, 石井悠衣⁵, 森茂生⁵, 久保田佳基¹

(¹大阪府大院理・²JASRI/SPRING-8・³KEK 物構研・⁴広大院理・⁵大阪府大院工)

配位多面体構造を有する複合アニオン化合物は、アニオンが持つ電気陰性度の違いや局所的な対称性の変化によって様々な物理現象を示す^[1]。例えば、層状構造を有するコバルト酸フッ化物において、圧力下で高スピン状態から低スピン状態へのスピントロニックオーバーが報告されている^[2]。最近、酸素とフッ素を含む複合アニオン化合物 $\text{Co}_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$ が水熱合成法によって合成され $T_N \sim 67 \text{ K}$ で反強磁性転移を起こすことが報告された^[3]。この物質は、 Sb^{3+} が $5s^2$ の孤立電子対を有していることから、低温下で反強磁性強誘電性を示す BiFeO_3 のような歪んだ構造を有する可能性が示唆される。そこで本研究では、放射光 (SPRING-8, BL02B2) および中性子 (J-PRAC MLF, BL08) を用いた粉末回折実験および磁化・誘電率測定を行い、磁気・結晶構造について調べた。

反強磁性転移は $T_N \sim 67 \text{ K}$ で観測され、先行研究^[3]と一致していることを確認した。放射光および中性子粉末回折データより、室温で立方晶 ($\bar{4}3m$) の結晶構造を有するが、 $T_s \sim 180 \text{ K}$ にお

いて正方晶 ($c > a$) への構造相転移を観測した。さらに T_N で、格子歪みが小さくなる挙動が観測された。図 1 に磁気構造解析によって得られた反強磁性相の磁気構造を示す。

Co の磁気モーメントは c 軸方向を向いていることが分かった。当日は、リートベルト法による磁気・結晶構造解析を行った結果および Co と Sb の配位構造の変化と構造相転移の関係について述べる。

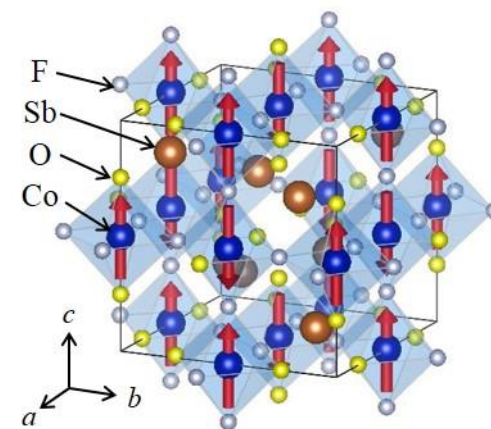


図 1. 反強磁性相の磁気構造

[1] H. Kageyama *et al.*, *Nature Commun.* **9**, 772 (2018).

[2] Y. Tsujimoto *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 36253 (2016).

[3] S. Hu *et al.*, *Chem. Mater.* **26**, 3631 (2014).

OA-II-07

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の格子間アニオンとイオン伝導

○日比野圭佑¹, 小堺理史², 丹羽栄貴¹, 藤井孝太郎¹, 石原達己²,
James R. Hester³, 八島正知¹
(¹ 東工大理・² 九大院工・³ ANSTO)

蛍石型構造をもつ物質には高イオン伝導度を示すものが多く知られており, 燃料電池や酸素センサーとして実用化されているものも存在する. LaOF に過剰アニオンを導入した蛍石型 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ は高イオン伝導度を示す. 本研究では $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の結晶構造やイオン伝導について理解するため, 低温と高温における $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ および LaOF の結晶構造を解析し, 比較した.

化学量論比で混合した原料 (La_2O_3 , LaF_3 , SrCO_3) を Ar 雰囲気下で加熱 (本焼は 1000 °C, 3 h) して $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ と LaOF を合成した. SPring-8 の BL02B2 ($\lambda \simeq 0.4 \text{ \AA}$, 100–865 K) で放射光 X 線粉末回折実験を行い, RIETAN-FP でリートベルト解析を行った. $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ は 100–865 K で立方蛍石型構造であり, LaOF は 100–697 K で正方に歪んだ蛍石型構造, 865 K で立方晶系の $\alpha\text{-LaOF}$ であった. 高温中性子粉末回折実験 (ANSTO Echidna, $\lambda \simeq 1.6 \text{ \AA}$, 294–1073 K) の結果, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ は格子間位置にアニオンを含む蛍石型構造 (図(a)) を持ち, 格子間ア

ニオン同士の距離は格子位置のアニオン同士の距離に比べて短いことが明らかになった. さらに Dynomia を用いた MEM 解析で $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の核密度を解析したところ, 格子間位置を経由したアニオンの拡散経路が可視化された (図(b)).

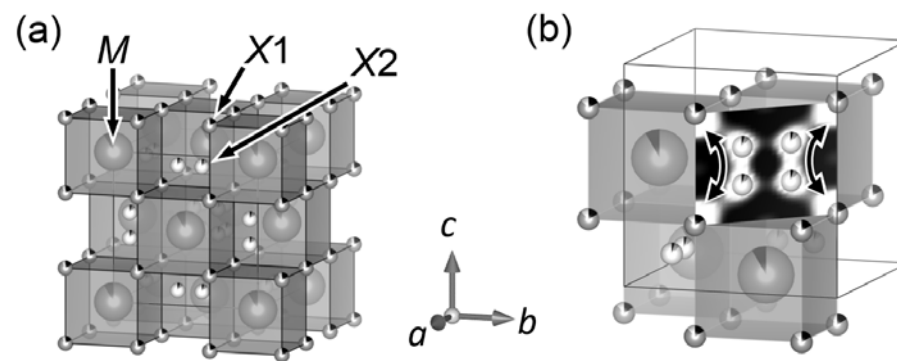


図 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_{0.45}\text{F}_2$ の(a)精密化した結晶構造と(b)核密度分布. (a) M はカチオン, $X1$ は蛍石型構造のアニオン, $X2$ は格子間位置のアニオンのサイト. (b) 矢印に沿ってアニオンが移動すると考えられる.

OA-II-08

高分解能放射光粉末回折によるスピネル酸化物 $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ の構造相転移

○石橋広記¹, 下野聖矢¹, 河口彰吾², 久保田佳基¹
(¹大阪府大院理・²JASRI/SPRING-8)

スピネル酸化物 AV_2O_4 ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) は、八面体配位位置 (B サイト) を占める V^{3+} イオンに軌道自由度を有し、低温において多段の磁気・構造相転移を示す。 CoV_2O_4 については、最近、高分解能粉末中性子回折および放射光単結晶回折実験により $T^* \sim 90 \text{ K}$ において V^{3+} イオンの磁気モーメントがキャントすると同時に正方晶 ($I4_1/amd$) に、さらに $T_2 \sim 60 \text{ K}$ で対称性の低下 ($I4_1/a$) を伴う構造相転移を示すことが報告された^[1]。

本研究では、 CoV_2O_4 の逐次相転移の起源を B サイトの軌道自由度およびスピンの役割という観点から明らかにするために、B サイトを軌道自由度の持たない Cr^{3+} に一部置換した系 $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ に対して放射光粉末回折および磁化・比熱測定を行った。 CoV_2O_4 の格子歪みは非常に小さいため、SPRING-8 の BL02B2 において一次元検出器を用いた高分解能粉末回折実験を行った。

図 1 に、回折パターンおよび磁化・比熱の温度変化より得られた Cr 置換量に対する構造・磁気相図を示す。相転移温度

T^* , T_2 はともに置換量 x の増加に伴い減少するが、それぞれの相転移が消失する置換量が異なることが分かった。さらに、各相におけるリートベルト解析の結果に基づき $(\text{V,Cr})\text{O}_6$ 八面体の歪みを調べるとともに、Co 過剰系 $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}_4$ ^[2] との比較を行うことにより逐次相転移の起源について議論する。

[1] H. Ishibashi *et al.*, *Phys. Rev. B* **96**, 144424 (2017)

[2] S. Shimono *et al.*, *Mater. Res. Express* **3**, 066101 (2016)

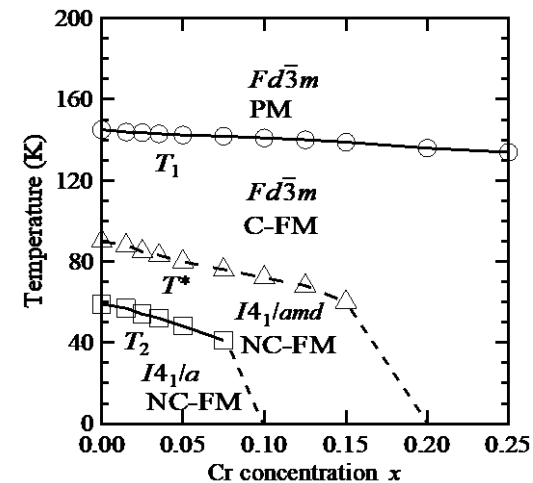


図 1 . $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ の構造・磁気相図

OB-II-01

ハロゲン架橋一次元白金混合原子価錯体に対する 長鎖アルキル基の導入による分子ファスナー効果とパッキング効果

○白井大貴¹, 松下信之^{1,2}
(¹立教大理・²立教大未来分子研セ)

【緒言】ハロゲン架橋白金錯体は、 $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{IV}}$ 間に電荷移動相互作用(IVCT 相互作用)が働いている。対イオンへの長鎖アルキル基の導入により、アルキル鎖間に働く分子間力が $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{IV}}$ 間距離を縮め、IVCT 相互作用を強める、分子ファスナー効果の発現が期待される。今回、混合原子価状態に対する分子ファスナー効果について、アルキル鎖の集積様式との関係性を明らかにした。

【合成】等モル量の $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$ と $[\text{PtX}_2(\text{en})_2]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を含む水溶液に $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SO}_3\text{Na}$ ($n = 6\sim 16, 18$) を加えることで、混合原子価錯体に特徴的な色味の濃い錯体が得られた。各試料について、拡散反射スペクトル

測定を行い、また得られた単結晶に対し、単結晶 X 線構造解析を行った。

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析より、白金一次元鎖を横から見た際の、アルキル鎖の集積様式が 2 タイプ存在した(Fig. 1)。そして構造の比較により、2 タイプは、架橋ハロゲンの種類、アルキル鎖長、およびアルキル鎖の偶奇に大きく依存することを見出した。また、拡散反射スペクトル測定により、IVCT 相互作用の強さを評価し、2 タイプのアルキル鎖の集積様式と、混合原子価状態に対する分子ファスナー効果との関係性を明らかにした。

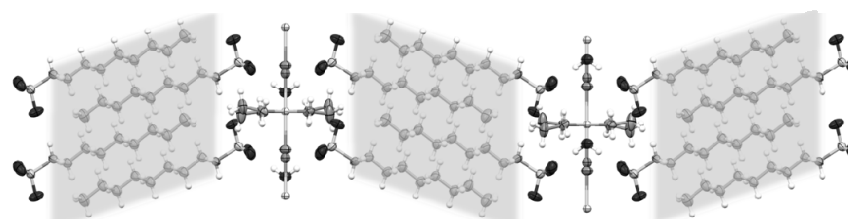
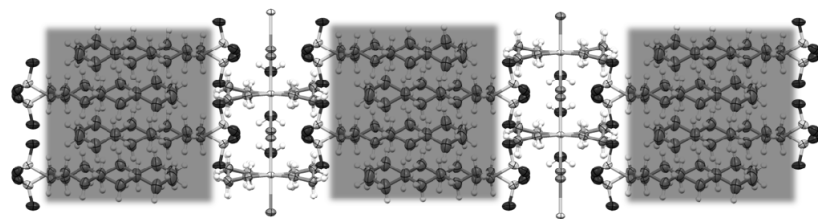


Fig. 1. 白金鎖を横から見たアルキル鎖の 2 タイプの集積様式.

OB-II-02

非対称な平面型白金(II)錯体の結晶における一次元鎖構造

○割石寛之¹・松下信之^{1,2}
(¹立教大理・²立教大未来分子研セ)

【諸言】*o*-フェニレンジアミン(H_2opda)が Pt^{II} にキレート配位した錯体 $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{opda})]$ は、結晶中において弱い Pt-Pt 間相互作用を伴いながら一次元鎖状の積層構造を形成している¹。この H_2opda に置換基を導入することで、立体的、あるいは電子的効果による積層構造の変化が期待される。今回、置換基として CH_3 基を導入した 4,5-ジメチル-1,2-フェニレンジアミン(H_2dmpda)を配位子に有する錯体 $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{dmpda})]$ を新たに合成し、結晶中における構造を明らかにした(Fig.1)。

【合成】 K_2PtCl_4 の塩酸溶液に H_2dmpda を加えることで、茶色の柱状晶が得られた。得られた結晶について、単結晶 X 線構造解析を行った(Fig.2)。

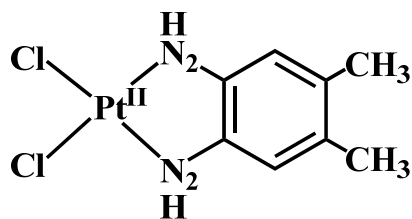


Fig.1. $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{dmpda})]$.

【結果・考察】 $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{dmpda})]$ は $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{opda})]$ と同形構造であった。 CH_3 基程度の嵩高さは、積層構造を維持できることを示している。また、Pt-Pt 間距離は 3.4769 (3) Å であり、無置換体の $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{opda})]$ の 3.3475 (8) Å に比べて有意に長くなっていた。これは CH_3 基の導入により立体反発によると考えられる。このことから置換基の導入により Pt-Pt 間相互作用に影響を与えられることが示唆された。

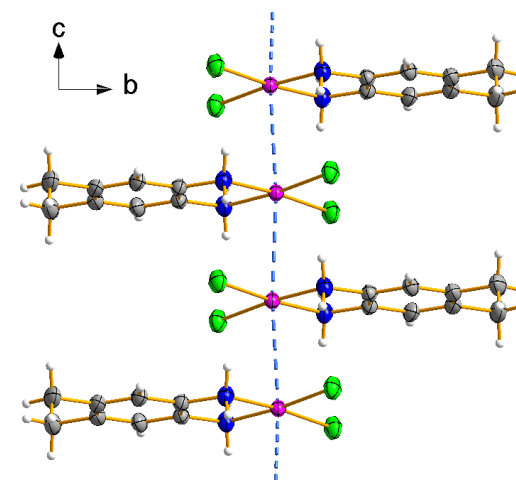


Fig.2. 結晶中における
 $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{dmpda})]$ の積層構造.

(1) Y. Konno & N. Matsushita, *Acta Cryst.*, **2017**, E73, 1009-1012.

OB-II-03

擬一次元ハロゲン架橋金属錯体の電子状態制御と局所電子構造の解明

○吉田健文、¹高石慎也、²山下正廣²
(¹ 物材機構、² 東北大院理)

擬一次元ハロゲン架橋金属錯体は、平均原子価電荷 Mott-Hubbard (MH) 相と混合原子価 charge-density-wave (CDW) 相の双安定性を扱ううえで重要な題材となる。我々は MH と CDW 状態間の相転移を示す Pd 錯体を報告しているが、そのメカニズムは明確ではなかった。

[¹] MH 相では $M^{3+}-X(-M^{3+})$ の一次元鎖方向に対して単周期の結晶構造を持つのに対し、CDW 相では $M^{2+} \cdots X-M^{4+}-X$ のハライドイオンの小さなひずみに由来する二倍周期構造を取る (図 1)。これらの違いは、逆格子空間において、一次元鎖方向の半整数の位置に散漫散乱として現れる (図 1)。この散漫散乱は通

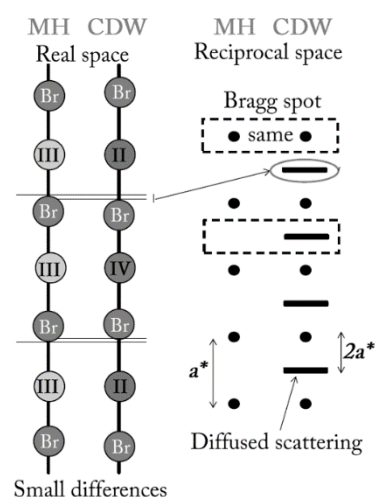


図 1. MH と CDW の構造的違い

常、非常に弱いかスポットとしてしか現れないため解析の段階で無視され、結果として CDW 相においても MH 状態とほぼ同様の構造として表される。しかしながら、相転移を理解するうえでこの CDW 相の詳細な結晶構造は無視しがたい。

我々はこれまで、CDW(高温)と MH(低温) 相の両方を示す新たな Pd 錯体 ($[Pd(cptn)_2Br]Br_2$ 、cptn: cyclopentanediamine、以下 PdBrCPTN) の合成に成功している。本研究では PdBrCPTN の CDW 相における散漫散乱を三次元 Δ 対相関関数法で解析を行った。^[2] その結果、CDW 相での一次元鎖間の位相やカウンターアニオンの位置のずれなど解明することができた。これらの結果により相転移のメカニズムなどを解明することができた。

[1] (a) S. Takaishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12080–12084, **2008**. (b) *ChemistrySelect*, **2**, 259–263, **2016**. [2] A. Simonov *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **47**, 1146–1152, **2014**.

OB-II-04

Cu-Halide クラスターを有する細孔性ネットワーク錯体の 速度論的組立

○大津博義、高草木美穂、金丸達也、河野正規
(東工大理)

我々は相互作用性細孔をネットワーク錯体の速度論的組立により作り出すことに成功してきた。すなわち、CuI クラスターと四面体配位子 4-TPPM(図 1)の熱 DMSO 溶液から冷却速度を変えるだけで速度論的/熱力学的にネットワーク錯体が得られる。^{1),2)}このような速度論的組立をネットワーク錯体の合成に活用することは種々の相互作用性細孔を作るために重要である。

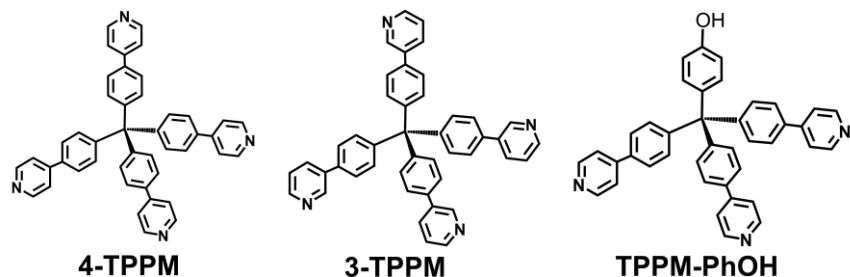


図 1 本研究で用いた配位子

本発表では、Cu-Halide クラスターと図 1 に示す剛直な四面体配位子を用いたネットワーク錯体の速度論的組立を報告する。

キュバン型錯体[Cu₄Br₄(PPh₃)₄]と 4-TPPM から速度論的/熱力学的にネットワーク錯体を生成したところ、速度論的生成物は CuI の熱力学的生成物、熱力学的生成物は CuI の速度論的生成物と等構造であった。さらに、3-TPPM と CuI クラスターからも 2 種類のネットワーク錯体を得られ、それぞれの相互作用性細孔の挙動は 4-TPPM の場合とは異なるものであった。また、CuI キュバン錯体と 4-TPPM と TPPM-PhOH を混合することで、混合配位子もつネットワーク錯体を得られ、Cu 配位不飽和サイトを持つとともにヒドロキシ基を相互作用点にもつ協奏的活性空間の形成が確認された。

このように相互作用性細孔をもつネットワーク錯体生成には、速度論的組立が重要な役割を果たしている。

1) H. Kitagawa, H. Ohtsu, M. Kawano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12395.

2) H. Ohtsu, M. Kawano, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 8818.

OB-II-05

ゲストの交換・吸脱着による $[\text{CuZn}(\text{CN})_4]^-$ ホストの構造変化

○錦織紳一、石山祐太
(東大院総合)

Coordination polymer(CP)、Metal-Organic Framework (MOF)等の連続構造金属錯体ホストの固相状態での構造変化は、化学・物理的性質の制御・切替え等への応用の可能性があり関心を集めている。ここでは、ゲストの交換・吸脱着により誘発される構造変化を扱うが、これには一般に2つのケースがある。(1)配位結合が保たれたまま、ゲストの吸脱着によりホストが変形、膨張、収縮等を起こす。(2)ゲストが配位子として働き金属イオンの配位構造を変えホストが構造変化する。本発表ではこれらとは異なる構造変化について述べる。

化合物は $\text{A}[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4] \cdot n\text{G}$ の組成を持つ。 $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^-$ は負電荷をもつ3Dネット構造のCPホストであり、内部にゲストとしてカチオン A^+ と中性ゲスト G を包接している。 A^+ が $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ 、 G が H_2O の時、ホストは SiO_2 の多形の一つ β -クリストバライト様の構造を持つが、その粉末を室温・常圧において CH_3CN 蒸気に曝し H_2O を CH_3CN に交換すると、ホス

トは SiO_2 の多形の一つ β -トリジマイト様の構造に変化した。この変化は可逆で、室温・常圧の水蒸気に曝すことにより元のクリストバライト型に戻った(図1)。 SiO_2 における相転移と同様に、この構造変化にはホスト全体にわたる架橋 CN^- 配位子の配位結合の切断と再結合が必要で、さらに固体 Cu-NMR より構造変化の前後において CN^- 配位子の配向が保持されることが明らかとなった。また、 A^+ が $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 、 G が H_2O の時、 H_2O の吸脱着により同様の構造変化が起きた。

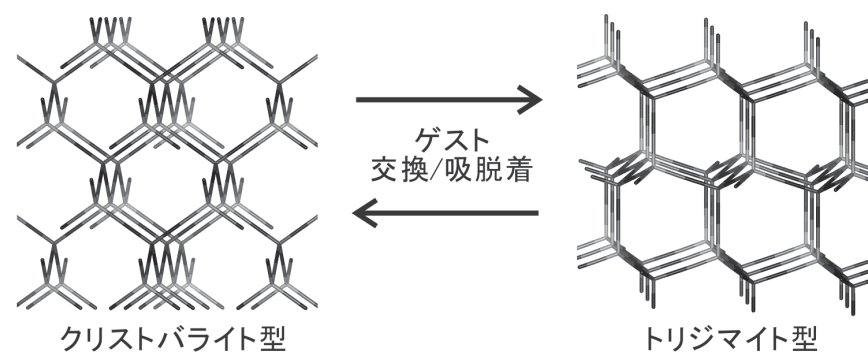


図1 $[\text{CuZn}(\text{CN})_4]^-$ ホストの構造変化

OB-II-06

低温・高圧下のイオン液体の結晶多形と多経路性

○阿部 洋、竹清貴浩、吉村幸浩、浜谷 望
(防大材料、防大応化、お茶大物理)

イオン液体はカチオンとアニオンからなる熔融塩である。ナノ不均一性を有する液体として注目されている。最近、イオン液体の低温・高圧下での結晶多形と多経路性が報告されている[1-5]。これらの複雑な挙動はイオン液体の非平衡性に起因する。一般に非平衡な挙動は自由エネルギーランドスケープで説明される[6]。

本研究では、プロトン性イオン液体 (EAN: ethylammonium nitrate) と非プロトン性イオン液体 ([C₂mim][NO₃]: 1-ethyl-3-methyl imidazolium nitrate, [C₄mim][PF₆]: 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [C₁₀mim][Cl]: 1-decyl-3-methylimidazolium chloride) を比較して、それぞれのカチオンとアニオンの効果を調べる。

図 1 に[C₂mim][NO₃]の高圧の複雑な結晶多経路性を示す[5]。C₂mim⁺カチオンは単純な分子構造で、低温では単純に結晶化する。一方、高圧下では C₂mim⁺の 3 つのコンフォメーション(NP: non-planar, P: planar, P': planar') 変

化によって結晶相転移が大きく変化する。

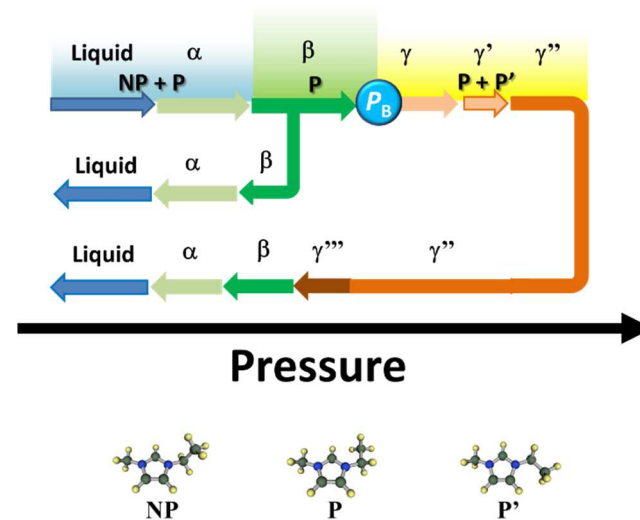


図 1 . [C₂mim][NO₃]の高圧の結晶多経路性.

- [1] H. Abe, T. Takekiyo, N. Hatano, M. Shigemi, N. Hamaya, Y. Yoshimura, *J. Phys. Chem. B* **118** (2014) 1138–1145.
- [2] H. Abe, M. Aono, T. Takekiyo, Y. Yoshimura, A. Shimizu, *J. Mol. Liq.* **241** (2017) 301–307.
- [3] H. Abe *et al.*, *ChemPhysChem* **19** (2018) 1441–1447.
- [4] H. Abe *et al.*, submitted to *J. Mol. Liq.*
- [5] H. Abe *et al.*, submitted to *Aust. J. Chem.*
- [6] P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger, *nature* **410** (2001) 259.

OB-II-07

粉末中性子回折を用いたセリアの構造相転移その場観察：水素及び熱誘起によるバルク酸化還元反応

○松川健，星川晃範，石垣徹
(茨大フロンティア)

セリア(CeO_2)は、酸素欠損・吸蔵に伴う酸化還元反応により Ce の価数変動($\text{Ce}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{Ce}^{\text{III}}$)が生じる．近年我々は高温水素雰囲気において、セリアは 30 分恒温保持で水酸基が形成した立方晶系酸水酸化物 $\text{CeO}_2\text{H}_y(0 \leq y \leq 1)$ を形成することを明らかにしたが[1]，それ以上の保持時間では複雑な固気反応のため、未だセリアの構造変化ははっきりしていない．本研究では、粉末中性子回折を用いて高温水素雰囲気における長時間恒温保持時のセリアの結晶構造変化をその場観察した．

800°C かつ 3% H_2/N_2 雰囲気で、20 時間セリアを反応させて粉末中性子回折(BL20 iMATERIA@J-PARC)により時分割測定を実施した．その時分割回折ピークは、時間と共に酸素欠損が進行し、螢石型構造 $\text{CeO}_{2-x}(0 \leq x \leq 0.5)$ へと変化した．また恒温保持時間と共に酸素欠損量も増加し、 Ce^{III} 増加によるイオン半径に起因した格子膨張も観測した．

その後 100°C 刻みで室温までの冷却過程を測定したところ、500°C で新たに副相が出現し、400°C 以下では主相が別構造へと変化した．副相は螢石型 CeO_2 であったのに対し、主相は三斜晶系酸素欠損セリア $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ (図 1)へと構造相転移していた．還元雰囲気においてセリアは、恒温保持時間に依存して速度論的に酸素欠損が進行する．また温度によって、再酸化及び構造相転移を引き起こすことが明らかになった．

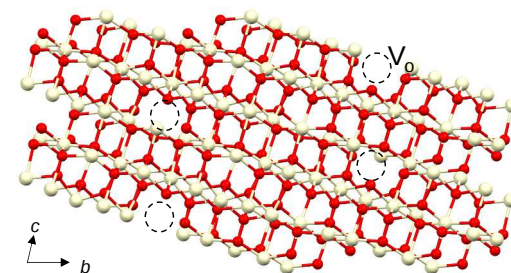


図 1．三斜晶系酸素欠損セリア ($\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$) の結晶構造(a 軸からの投影図)． Vo は酸素欠損．

[1] T. Matsukawa, *et al.*, *CrystEngComm*, 2018, 20, 155.

OB-II-08

プロトンを対イオンに含むヘキサシアニド鉄(II)酸塩の粉末中性子構造解析

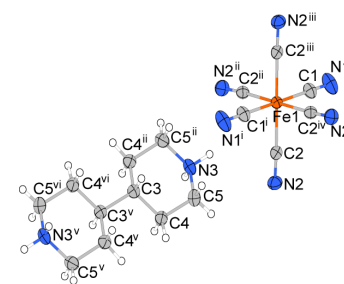
田中李叶子^{1,2}・星川晃範³・大原高志⁴・○松下信之^{1,2}

(¹立教大理・²立教大未来分子研セ・³茨城大フロンティア・⁴JAEA J-PARC センター)

電荷の異なる、ともに嵩高いヘキサシアニド鉄(II)酸イオンと有機対カチオンからなる塩を、アルカリ金属イオン等が存在しない条件下で合成すると、電荷補償のための補助対カチオンとして、プロトン (H^+) を含む塩として合成できることを最近明らかにした[1-3]. この発想のもと、さらに 10 種類以上の同様の塩を合成した. 合成の観点, 元素分析, SQUID 磁化率と Fe メスバウアーから決定した鉄の原子価に基づく組成の観点, X 線単結晶構造解析の結果から, プロトンを補助対カチオンとして含む塩であるとした. しかし, X 線構造解析ではプロトンを見ること(位置を決定すること)は出来ないので, これらのプロトンを補助対カチオンとして含む塩に対して, 結晶構造中のプロトンの存在, 位置を明らかにする目的で, J-PARC, MLF の iMATERIA で中性子回折データを測定し, Z-Rietveld と Z-MEM を用いて, 粉末構造解析を行った.

iMATERIA で中性子回折データを測定した 10 種の塩のうち, 解析の進んだビピペリジニウム塩($\text{H}_2\text{bipip})(\text{H})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (図 1) について報告する. 中性子構造解析の初期構造には, X 線単結

晶構造解析で決定した($\text{H}_2\text{bipip})^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の座標を用いた. X 線構造解析の結果では, 隣接した 2 つの鉄錯アニオン間のシアニド配位子が非常に近接している箇所 ($\text{N}\cdots\text{N} = 2.569(2) \text{ \AA}$) があり, ここにプロトンが捕捉され, $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ の形の水



OB-II-09

Dion-Jacobson 型酸化物イオン伝導体 $\text{CsLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ の発見

○張文鋭、藤井孝太郎、丹羽栄貴、八島正知*
(東工大理学院)

酸化物イオン伝導体は固体酸化物形燃料電池等への応用が期待されている．高いイオン伝導度は特定の結晶構造のみで発現するため，高いイオン伝導度を示す新構造ファミリーの探索は次世代エネルギー材料の開発に必要である．いくつかの層状ペロブスカイト型材料は，高い酸化物イオン伝導度を示す．しかし，層状ペロブスカイト型構造の一つ Dion-Jacobson 型構造は，酸化物イオン伝導体としての報告はない．本研究では，Dion-Jacobson 型構造を持つ $\text{CsLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ が酸化物イオン伝導体であることを発見した．固相反応法により 1423 K で $\text{CsLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ を合成し，実験室系 X 線回折装置と放射光を用いた X 線回折実験と高温中性子回折実験を行い，リートベルト法による結晶構造の精密化を行った． $\text{CsLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ は正方晶系空間群 $P4/mmm$ の Dion-Jacobson 型構造を有することを確認した(図 a)．1073 K における $\text{CsLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ の結晶構造を用いて計算した結合原子価に基づく酸化物イオンのエネルギー (BVE) 図(図

b)は，酸化物イオンがペロブスカイト層の ab 面上を 2 次的に拡散することを示唆した．実際，1073 K における $\text{CsLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ の電気伝導度は酸素分圧 $10^{-5} \leq P(\text{O}_2)/\text{atm} \leq 0.25$ の領域で一定となり，酸化物イオンが支配的な伝導種であることが強く示唆された．

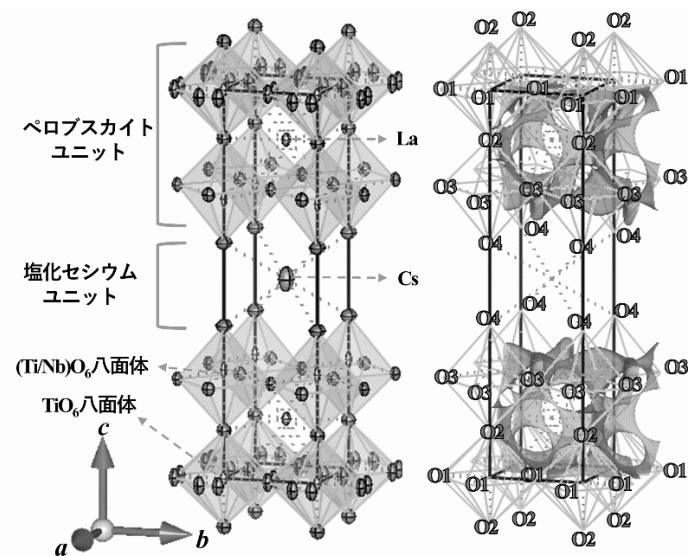


図. 高温中性子回折データ (800 °C) を用いて精密化した $\text{CsLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ の (a) 結晶構造と (b) BVE 等値面 (1.36 eV)

OC-II-01

TGF- β シグナル伝達系における主要転写因子 SMAD2/3 の補因子選択機構

○宮園健一¹、森脇沙帆¹、大野陽介¹、和田ひかる¹、伊藤友子¹、
栗崎晃^{2,3}、浅島誠²、田之倉優¹
(¹東大院農生科・²産総研・³奈良先端大バイオサイエンス)

トランスフォーミンググロースファクター β (TGF- β) は細胞の様々な機能を調節する多機能性サイトカインであり、細胞の増殖や分化・アポトーシス・免疫応答・細胞外マトリックス産生等の制御を行う。そのため、TGF- β シグナル伝達系の機能不全は、がんや線維症といった重篤な疾病の原因となる。細胞膜上において受容された TGF- β の刺激は、転写因子 SMAD2/3 のリン酸化へと変換され、活性化した SMAD2/3 が形成する多種多様な転写因子複合体の作用により、シグナル依存的な遺伝子発現の制御が行われている。

TGF- β シグナルの多機能性は、そのシグナル伝達系の主要転写因子 SMAD2/3 が共同して作用することができる他タンパク質 (SMAD2/3 補因子) の多様性と大きく関係している。これらの SMAD2/3 補因子の多くは、特有の SMAD2/3 結合モチーフを持たないという特徴があり、「なぜ共通のモチーフを持たない多くの補

因子が SMAD2/3 に対し特異的に結合できるのか」という点は、これまでに明らかにされていない。そこで本研究では、SMAD2/3 とその補因子の複合体構造 (SMAD2-SKI, SMAD2-MAN1, SMAD3-FOXH1) を X 線結晶構造解析法により決定し、SMAD2/3 による補因子選択機構の構造基盤を解析しようと試みた。

得られた複合体構造を精査すると、SMAD2/3 の MH2 ドメイン上には、補因子が結合する可能性がある疎水性パッチが複数存在しており、各補因子はこれらの疎水性パッチの一つないし複数をつなぎ合わせることで SMAD2/3 に対して特異的に結合するモデル (SMAD cofactor code) が予想された。各補因子は、利用する疎水性パッチの組み合わせにより、ある時は競合し、またある時は共同的に SMAD2/3 に対し結合すると考えられる。

OC-II-02

がん悪性化を促進する糖転移酵素 GnT-V の X 線結晶構造解析

○長江雅倫、木塚康彦、三原恵美子、北郷悠、
花島慎弥、伊藤幸成、高木淳一、谷口直之、山口芳樹
(東大院薬)

糖蛋白質上の糖鎖の変化はキャリア蛋白質の生理機能に影響を与える。*N*-acetylglucosaminyltransferase-V (GnT-V) は糖蛋白質上の *N* 型糖鎖に β 1-6 分岐を生成する糖転移酵素である。細胞表面受容体上の β 1-6 分岐の形成は癌転移を促進するため、GnT-V 阻害剤のデザインは新規治療薬となる可能性を秘めている。我々はヒト由来 GnT-V 触媒ドメインの立体構造をアポ体および Bisubstrate 型阻害剤との複合体の状態で X 線結晶構造解析によって決定した。GnT-V 触媒ドメインの全体構造は四つのドメインから構成され、そのうちの二つが触媒領域である GT-B フォールドを形成していた。これは類縁の反応を行う GnT-I や GnT-II とは大きく異なっており、Retaining 型酵素である GT4 ファミリーに類似していた。Bisubstrate 型阻害剤複合体の構造ではアクセプター基質である三糖部分 (GlcNAc β 1-2Man α 1-6Man) の電子密度が明瞭に観察

された。しかしドナー基質である UDP-GlcNAc およびリンカー領域の構造は見えなかった。アクセプター基質の三糖のうち非還元末端側の二糖が GnT-V の深い溝にはまり込んでおり、密に相互作用していた。興味深いことに GnT-V の W401 が α 1-6 アームの曲率に合うように接しており、構造比較の結果 α 1-3 アームは入れないことが明らかになった。このことから GnT-V の W401 が α 1-6 アーム特異的な転移反応のためのフィルタースとして働くことが示唆された。また類縁反応を行う GnT-III が GnT-V の反応を阻害することが以前から知られていた。今回の構造から GnT-III の産物である Bisecting GlcNAc を付加したモデル構造から GnT-III が GnT-V を阻害する機構を立体構造から類推できた。これらの知見は GnT-V の基質認識および反応機構の理解を深めるとともに新しい阻害剤のデザインへとつながる可能性がある。

OC-II-03

時計タンパク質 KaiC に組み込まれたアロステリック制御

○古池美彦^{1,2}、向山厚^{1,2}、山下栄樹³、近藤孝男⁴、秋山修志^{1,2}
(¹分子研 CIMoS、²総研大、³阪大蛋白研、⁴名大院理)

シアノバクテリアの概日時計は3種の時計タンパク質 KaiA, KaiB, KaiC によって構成される。KaiC には S431・T432 にリン酸化部位があり、KaiA との結合によって順にリン酸化を受けるが、KaiB が KaiA の機能を阻害すると KaiC は脱リン酸化へと向かう。この間、KaiC はペースメーカーとして ATP を加水分解しながらプロセス全体を駆動している。個別に発現・精製した3種の時計タンパク質を ATP とともに試験管内で混ぜ合わせると KaiC のリン酸化状態と ATP 加水分解活性の双方が共役したリズムを再現することができる。分子が同調し温度依存性が極めて小さい24時間周期の振動反応を実現している Kai タンパク質時計は時間生物学における重要なモデルシステムとして注目されており、既に KaiABC 複合体や KaiBC 複合体などの構造が報告されているが、KaiC そのものの性質やメカニズムの詳細は明らかになっていない。

KaiC モノマーは519のアミノ酸残基によって構成さ

れ、C1, C2 と呼ばれるドメインがそれぞれ ATP 加水分解部位、リン酸化部位を形成している。溶液中で KaiC は六量体を形成しており、C1 および C2 によって形成される2つのリング状構造 (C1 リング, C2 リング) が積み重なった形をとっている。このとき C1 リングの ATP 加水分解部位と C2 リングのリン酸化部位は互いに 40 Å 程度離れており、アロステリック制御機構の存在が想定される。

本発表では SPring-8 BL44XU にて測定されたリン酸化型および脱リン酸化型 KaiC の結晶構造に基づき、C1 リングと C2 リングの界面やプロトマー間の界面に点変異を導入した結果を報告する。得られた ATP 加水分解の高/低活性変異体や長/短周期化変異体、温度依存性が変調された変異体の性質を比較検討することで、KaiC の ATP 加水分解とリン酸化/脱リン酸化のカップリングを実現しているアロステリック制御について議論したい。

OC-II-04

PET 分解活性を有する酵素クチナーゼの基質結合型構造

○沼本修孝¹、神谷成敏^{2,3}、Gert-Jan Bekker²、山上由莉⁴、

稲葉理美^{4,5}、河合富佐子⁶、織田昌幸⁴、伊藤暢聡¹

(¹ 医科歯科大難研、² 阪大蛋白研、³ 兵庫県大シミュレーション、

⁴ 京府大生命環境、⁵ JASRI、⁶ 工繊大)

ペットボトルなどで広く使用されている polyethylene terephthalate (PET) に代表される難分解性のプラスチックは、リサイクルの努力がなされているものの洗浄にともなう環境負荷や、そもそも廃棄される量に処理量が追いつかないことなどから、深刻な社会問題となっている。近年いくつかの細菌から単離されたクチナーゼ/クチナーゼ様酵素は PET を加水分解する活性を有することが示され、産業応用面からも注目されている。土壌放線菌の一種である *Saccharomonospora viridis* AHK190 から単離されたクチナーゼ (Cut190) は高い PET 加水分解活性を有しており [1]、さらなる高活性化と熱安定性の獲得を目指してタンパク質工学的な研究も進んでいる。本研究では、Cut190 変異体について、低分子基質や Ca^{2+} 存在下での高分解能結晶構造解析により、Cut190 の酵素反応機構および熱安定性機構を考察した。

基質分子として、コハク酸モノメチルおよびアジピン酸モノメチルを用い、apo 型の結晶に soaking することで、基質複合体の結晶構造解析に成功した。コハク酸モノメチル結合型は酵素反応の開始前に相当し、アジピン酸モノメチル結合型は反応後に相当する構造であることが示唆された [2]。またアロステリック因子として機能すると考えられる Ca^{2+} 結合部位が先行研究により知られていたが [3]、今回の結晶構造などから新たな Ca^{2+} 結合部位が明らかになった。MD シミュレーションの結果も合わせ、熱安定性獲得に寄与する Ca^{2+} 結合部位と、酵素反応を制御する Ca^{2+} 結合部位が分かれて存在している可能性が考えられた。

[1] Kawai *et al.*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **95**, 419-430, 2014.

[2] Numoto *et al.*, *Biochemistry*, in press.

[3] Miyakawa *et al.*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **99**, 4297-4307, 2015.

OC-II-05

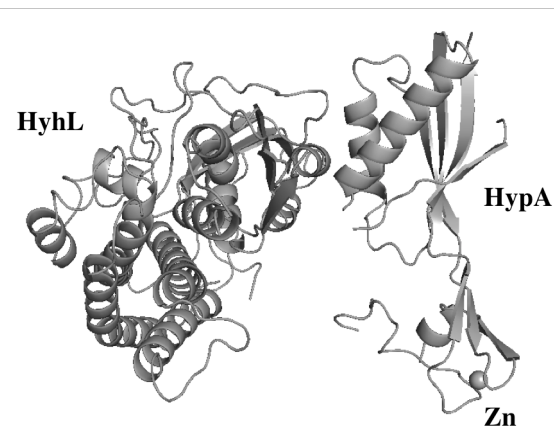
[NiFe]ヒドロゲナーゼ成熟化の分子機構：大サブユニット HyhL と Ni シャペロンタンパク質 HypA との複合体の結晶構造

○権 成鶴¹, 渡部 聡², 西谷優一¹, 河島拓未¹, 金井 保³, 跡見晴幸³, 三木邦夫¹
(¹京大院理・²東北大多元研・³京大院工)

[NiFe]ヒドロゲナーゼは水素の酸化還元反応を触媒する酵素である。大サブユニットと小サブユニットから構成されるが、前者の活性部位には Ni と Fe からなるクラスターが存在している。この金属クラスターの組み込みには、成熟化と呼ばれる翻訳後修飾のプロセスが必要で、HypA～F という一連のタンパク質群が関与する。それらの中で、HypA は活性部位への Ni 挿入シャペロンとして働いているが、その詳細な分子機構は明らかになっていない。本研究では、Ni 組み込み機構の解明のため、ヒドロゲナーゼ大サブユニット HyhL と HypA との複合体の結晶構造を決定した¹⁾。

HyhL-HypA 複合体の結晶構造では、HyhL の N 末端が外に突き出しており、HypA の Ni 結合ドメインと相互作用しながら新たな β -シートを形成していた。さらに、成熟化完了後に切断される HyhL の C 末端は、複合体構造では β -ストランドを形成し、HyhL の N 末端付近で β -シート構造を取っていた。また、成熟化後

のヒドロゲナーゼ大サブユニットと構造比較を行ったところ、未成熟状態の HyhL の C 末端位置は、成熟状態の N 末端位置に相当しているのが分かった。この複合体の構造は、[NiFe]ヒドロゲナーゼの成熟化過程において、活性部位への Ni 挿入が HyhL の N および C 末端の空間上の再配置を引き起こすことを示唆している。



図．HyhL-HypA 複合体の結晶構造¹⁾

1) S. Kwon *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **115**, 7045-50 (2018).

OC-II-06

生命活動に必須な金属補因子である鉄硫黄クラスターの組立における硫黄源の供給機構

湯田瑛樹¹、平林佳²、田中尚志³、藤城貴史¹、横山奈央¹、
福山恵一⁴、湯井敏文⁵、高橋康弘¹、○和田啓⁶

(¹ 埼玉大院理工、² 東大院農、³ 筑波大高細精医療イノベーション、
⁴ 阪大院工、⁵ 宮崎大工、⁶ 宮崎大医)

Fe-S タンパク質は多様にしてかつ生物界に普遍的に分布しており、呼吸、光合成、アミノ酸やビタミン生合成、遺伝子制御に至るまで生命活動の根幹に関わる反応を担っている。Fe-S クラスターは単純な構造だが、細胞内では多成分で構成される複雑なマシナリーが生合成を担う。その代表である SUF マシナリーは、オペロンにコードされる六種のタンパク質 (SufABCDSE) から構成され、SufB-SufC-SufD 複合体がこのマシナリーの”心臓部 (コア複合体)”と考えられている。本研究では、このコア複合体がどのように Fe-S クラスターを合成するのかを明らかにするために、立体構造解析および機能解析を進めた。*E. coli* に由来する SufB-SufC-SufD 複合体の構造は、ABC タンパク質に特徴的な ABC-ATPase サブユニット (SufC)、および ABC タンパク質に共通した複合体の立体配座

をもつことを明らかにした。クロスリンク実験および蛍光ラベル剤を用いた分光解析から、複合体内における SufC のダイマー化を引き金に、機能サブユニット (SufB-SufD) にダイナミックな構造変化が引き起こされることを明らかにした [1]。さらに、Fe-S クラスターの材料である硫黄原子の供給経路を探るために、さまざまな変異体の機能解析を進めた結果、コア複合体の分子内部には「硫黄供給/蓄積トンネル」が存在することが示唆された [2]。

コア複合体による Fe-S クラスターの生合成には、ATP 依存的な構造変化によりクラスター合成部位が露出すること、分子内部の「硫黄供給/蓄積トンネル」が必要であることを明らかにした。

[1] *J. Biol. Chem.*, 290, 29717-29731 (2015)

[2] *Sci Rep.* 7, 9387 (2017)

OC-II-07

ヒト小腸の細胞膜で Dcytb が鉄分吸収を促進するメカニズム

Menega Ganasen¹, 富樫ひろ美², 山下恵太郎^{2,3}, 平田邦生²,

Grant A. Mauk⁴, 城 宜嗣¹, 澤井仁美¹, 〇杉本 宏^{1,2}

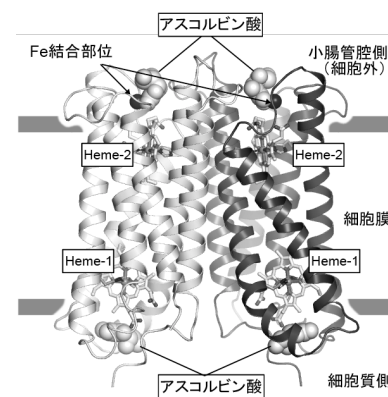
(¹ 兵庫県大院生命理・² 理研 SPring-8・³ 東大院理・⁴ Univ. of British Columbia)

非ヘム鉄は小腸粘膜上皮細胞で取り込まれるが、食物由来の非ヘム鉄の多くは3価であり、そのままでは吸収されない。3価鉄は Duodenal cytochrome *b*₅₆₁ (Dcytb) によって2価に還元されることで、金属イオントランスポーター (DMT-1) による膜輸送の対象となる。本研究では Dcytb による鉄還元反応における電子供与体であるアスコルビン酸 (Asc) からの電子伝達や鉄イオンの認識の機構の解明を目的とした解析を行った。

実験ではヒト Dcytb を大腸菌膜に発現させ、界面活性剤存在下で精製を行った。LCP 法によってサイズが約 5 μm の微小結晶が得られ、X 線回折データは SPring-8 BL32XU の自動データ収集システム Zoo を利用した。基質フリー型の結晶と、ソーキングによって Zn²⁺ および Asc 結合型の結晶を調製した。いずれも 900 個以上の微小結晶から測定した small wedge データ (5°/結晶) に対して、KAMO を利用して格子定数のクラスター解析に基づいたマージを行うことで最適なデータセットを得た。

Dcytb は2量体を形成し、単量体あたり6つの膜貫通 helix と

補欠因子として2つのヘムを有する。細胞質の Asc から電子を受け取り、分子内電子移動を経て細胞外 (管腔側) の3価鉄を2価に還元している機構が以前から考えられていた。ところが Dcytb 分子の細胞質側に加えて管腔側の表面ポケットにも Asc が結合していた。ただし、管腔側に結合しているのは酸化型 Asc であると推測される。その水酸基は Zn²⁺ に配位して複合体を形成していた。Zn²⁺ には Dcytb の His 残基も配位していた。Fe³⁺ と Zn²⁺ の競合実験・変異体解析や保存性からも、この His 残基が Fe³⁺ 結合部位だと考えられる。これらの結果は、Asc は細胞質からの電子供与体として利用されるだけでなく、管腔側でも Asc が鉄と錯体を形成して Dcytb への結合や電子伝達の媒介に利用されていることを示唆する。



Human ferric reductase Dcytb

OC-II-08

構造解析における動的ゆらぎと構造多型の区別－ CO 結合還元型チトクロム酸化酵素の X 線結晶構造解析の場合

島田敦広^{*}、矢野直峰[#]、山下栄樹^{\$}、廣本武史[%]、伊藤-新澤恭子[%]、
吉川信也[%]、○月原富武^{\$}、[%]、（^{*}岐阜大応用生物、[#]茨大フロンティア、^{\$}阪
大蛋白研、[%]兵庫県立大生命）

蛋白質構造研究では、高精度の構造に基づいて、蛋白質によって営まれる化学を解き明かし、その生物学的機能の理解を深めることが重要な課題になっている。分解能が低い構造解析では、構造多型を動的ゆらぎとして処理されるケースが多くなる。分解能が高くても動的ゆらぎとして扱われるケースが多々見られる。蛋白質機能に迫る化学を解き明かすためにはこの2つのケースを明確に区別する構造解析が求められる。取り分け反応中間体の構造解析においては、この問題は必ず遭遇する課題と言って良い。本研究では、チトクロム酸化酵素(CcO)の反応中間体モデルである CO 結合還元型の 1.7Å分解能の X 線結晶構造解析における両者を区別した解析法について報告する。

ウシ心筋の CcO は 13 種 26 サブユニットからなる膜蛋白質複合体である。酸素を水素イオンと電子によっ

て水に還元し、水素イオンを膜の一方側から他方に能動輸送する酵素である。酵素の中核になっているサブユニット I には 12 本の膜貫通があり、ヘム *a*、ヘム *a*₃、Cu_B いずれもサブユニット I の膜貫通領域にある。我々はこれまでの構造研究から、サブユニット I のヘリックス X の構造変化によってプロトンの能動輸送が制御されていると主張しており、CcO の種々の状態でのその構造を注視している。CO 結合還元型 CcO において温度因子の高いヘリックス X の中央部 380-385 の構造は、温度因子解析と *Fo-Fc* 電子密度によって動的ゆらぎではなく 2 種の構造多型であると決定した。

温度因子の高い領域を安易に構造ゆらぎとすることは、メカニズムの解明に誤りを導く危険性が高くなることを指摘したい。