

PA-I-01

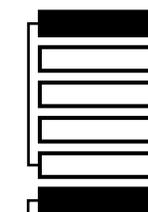
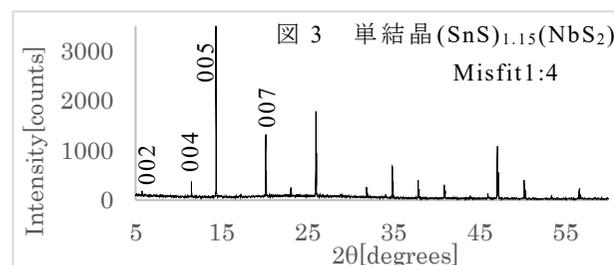
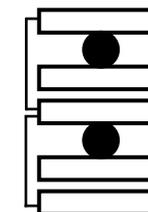
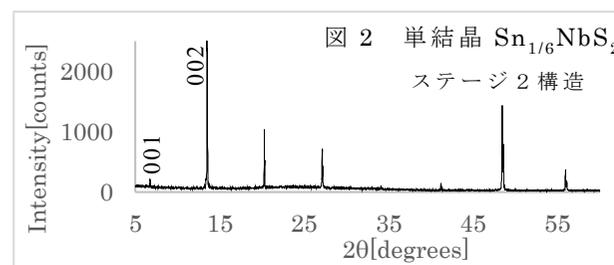
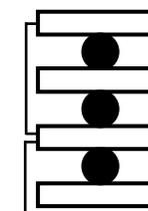
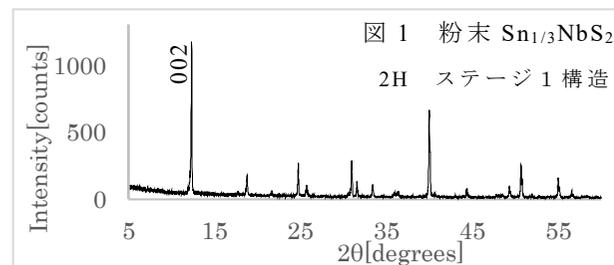
層間化合物 Sn_xNbS_2 におけるステージ 2 構造 の単結晶育成と構造解析

○本多真理子¹, 山本一樹²
(¹ 奈女大院物理・² 奈女大理)

遷移金属ダイカルコゲナイドは、層状の構造を持ち、層間に異種原子をインターカレーションすることで層間化合物を形成する。 TaS_2 に Sn をインターカレーションしてできる Sn_xTaS_2 は、Sn の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超格子構造を持ち、 $x=1/3$ のときステージ 1 構造 (図 1) を示す。このステージ 1 構造に対してヨウ素を用いた Sn の減量によって、 $x=1/6$ であるステージ 2 構造 (図 2) を生成することができる。

今回我々は、 Sn_xNbS_2 においてもステージ 2 構造の生成と単結晶の育成に成功した。この際、 $\text{Sn}_{1/3}\text{NbS}_2 + (1/6)\text{I}_2 \rightarrow \text{Sn}_{1/6}\text{NbS}_2 + (1/6)\text{SnI}_2$ が理想であるが、ヨウ素量がこの反応式の物質質量より少なくても完全にステージ 2 構造まで減量できた。また、反応させるヨウ素量の違いにより、Misfit 層状化合物 $(\text{SnS})_m(\text{NbS}_2)_n$ が生じることも分かった (図 3)。

本研究では、ステージ 2 構造と Misfit 層状化合物の競合についての説明と、それら単結晶構造解析の結果について発表する。



PA-I-02

Mn および Fe を含む axinite の精密構造解析

○北原大太郎¹, 杉山和正², 有馬寛³, 三河内岳⁴
(¹東北大院工, ²東北大金研, ³CROSS, ⁴東大博物館)

【はじめに】axinite(斧石)は組成式 $X_4Y_2Al_4B_2Si_8O_{30}(OH)_2$ で表される鉱物であり, Mn を多く含むものは axinite-Mn, Fe を多く含むものは axinite-Fe と呼ばれる。サイズの大きな X 席には Ca が, Y 席には Mn^{2+} および Fe^{2+} が分布する。そして, Mn の含有率の高い axinite-Mn では, Al の酸素六面体席に著量の Fe^{3+} が固溶しているという報告がある [1]。また axinite の構造は, 通常対称中心のある $P\bar{1}$ で記載されるが, Mn および Fe の秩序化配列によって低対称化し, 焦電特性および圧電特性が観測されるという予想もある [2]。本鉱物のように近接する原子番号をもつ元素が共存する場合, 通常の X 線回折法を用いて Mn および Fe の分布を決定することは難しい。そこで本研究では, XAFS 法および単結晶 X 線異常散乱 (AXS) 法を用いて, 識別の難しい遷移元素の分布を決定する手法を確立することを目的とした。

【実験および考察】Fe 吸収端近傍のエネルギーを用いた AXS 法による構造解析の結果を図 1 に示す。本手法によ

り, Fe 元素のみのシグナルを際立たせ, Y 席および Al 席に分布することを可視化することができた。当日は, AXS 法と相補的な関係にある XAFS 法や通常の X 線構造解析の結果と合わせて遷移元素の分布の詳細について議論する予定である。

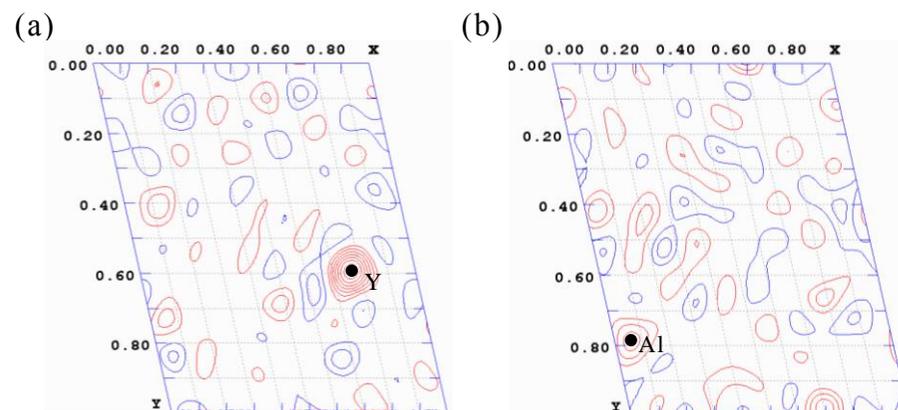


図 1. Fe 吸収端近傍の AXS 法による構造解析結果

(a)Z=0.100 (b)Z=0.367

[1] Andreozzi *et al.*, *Am. Mineral.*, **89** (2004) 1763.

[2] Peacock, *Am. Mineral.*, **23** (1938) 522.

PA-I-03

宮崎県大崩山産放射性元素含有ジルコンの単結晶構造解析： 構造乱れの評価とメタミクト化

○徳田誠¹、上原誠一郎²、鳥羽瀬翼¹、真下茂¹、吉朝 朗¹、
(¹熊本大院自然科学・²九大理学専攻)

放射性元素を含む鉱物は、それらの放射能により構造の周期性が乱され非晶質的な状態になる場合がある。このような状態はメタミクト状態と称さる。ジルコン $ZrSiO_4$ は A-site に放射性元素である U や Th を含有しやすく、メタミクト化鉱物として多くの研究が行われてきた。天然のメタミクト化ジルコンとしてはスリランカ産のものが有名であり、最も古いもので約 5.7 億年前のものがある。

本研究では宮崎県大崩山花崗岩体から産出した比較的若い(約 1400 万年前)の U 含有のメタミクト化ジルコンを用いた。放射線損傷は比較的軽度であり、回折点のブロードニングが確認されたものの、ほぼ問題なく X 線回折実験を行うことができた。組成分析から U を 1.63 wt%ほど含むことが確認された。

格子定数は $a = 6.64292(18)\text{\AA}$ 、 $c = 6.0139(2)\text{\AA}$ であり、人工または損傷を受けていないジルコンと比較すると

$\Delta a/a = 0.591(3)\%$ 、 $\Delta c/c = 0.595(3)\%$ の放射線損傷による体積膨張が確認される。この値はスリランカ産の古いメタミクト化ジルコンと異なり、むしろ人工的に放射線損傷を与えたジルコンと近い値である。古い天然産ジルコンと人工ジルコンの格子膨張の差異は、壊変により発生する熱 (self-annealing) による格子歪の緩和であると提案されてきた。大崩山は珍しい単一の花崗岩体で形成されており、単純な熱履歴を持っているため地質現象に伴う熱アニールの影響は一回である。我々の比較的新しいメタミクト化ジルコンがより大きな乱れをもっており、スリランカ産のジルコンとの差異は熱アニールの回数の差異によるものと推定できる。講演では構造解析結果から得られた各原子間距離や温度因子を過去の構造情報と比較することで放射線損傷、およびその self-annealing による歪緩和を微視的な視点から考察していく。

PA-I-04

量子常誘電体 SrTiO₃ の X 線照射による電気容量の振動現象の解析

○前田光太郎¹, 阪上潔¹, 西畑保雄²

(¹関学大理工・²原子力機構)

量子常誘電体である SrTiO₃ や KTaO₃ は、低温で紫外光照射により誘電率が增大することが報告されている[1]. 我々は SrTiO₃ で、X 線を照射することによる誘電異常を報告した. また、測定温度 5K 付近において、照射中に電気容量 C の大きな振動が見られた[2]. Ohi らは KTaO₃ において類似の振動現象を観測しており[3], この振動現象が X 線照射による誘電異常と量子常誘電性を関連づける現象だと期待される. そのため今回は、SrTiO₃ の X 線照射時の振動に関して、調べたので報告する.

今回、振動現象が見られた試料は SrTiO₃ の単結晶(110)基板に、金の共面電極を形成したものをを用いた. 試料を、低温において X 線照射したときの電気容量の変化を図 1 に示す. また、X 線 ON 時における、2.5K~10K の誘電率の振動成分を図 2 に示す.

これらの図より、測定温度によって振動の振幅が異なっているのがわかる. また、一番大きく振動していた 5K での測定値を、FFT で周波数解析したものを、図 3 のインセットに示す. 5K では 0.337Hz の周波数成分を持った振動が見られた. 他の温度でも同様に周波数解析を行ったところ、2.5K~10K においては

0.337Hz 付近に周波数成分が確認され、この周波数を持つピークの振幅を温度に対してプロットしたものを図 3 に示す. 他の周波数成分に関しては、検討中である.

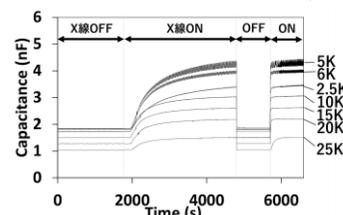


図 1. 電気容量の増大現象

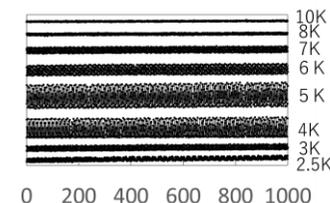


図 2. 電気容量の振動現象

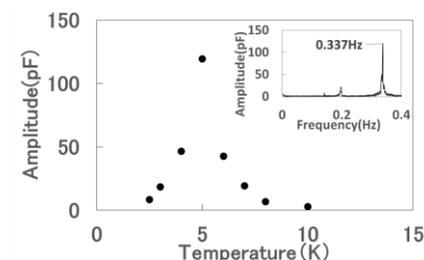


図 3. 0.337Hz の周波数成分と温度の関係

- [1] M. Takesada et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 37.
- [2] 前田光太郎, 阪上潔, 西畑保雄, 「量子常誘電体 SrTiO₃ の X 線照射による誘電異常」日本結晶学会 平成 29 年度年会 24-P-07.
- [3] K.Ohi, S. Isekawa, J. Phys. Soc. Jpn. **40** (1976) 1371.

PA-I-05

ポリ 4 ビニルフェノール薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性

○柏原冴妃、高橋功
(関学大院理工)

固体基板上に形成された、高分子の慣性半径程度の膜厚を有する高分子ガラス薄膜では基板との相互作用が強く分子運動が困難な界面領域と、それに比して分子運動が容易な自由表面領域が隣接して存在する。その特殊な構造により、ガラス形成高分子が本来持っている動力学的不均一性に加えて新たな因子が加わることでガラス転移温度(T_g)等の諸物性に膜表面に垂直方向に分布が生じるとされている。典型的なガラス形成高分子であるポリスチレン(PS)やポリメタクリル酸メチル(PMMA)では T_g の膜厚依存性が既に報告されている[1,2]。

本研究では、PS や PMMA と構造の異なるポリ 4 ビニルフェノール(PVPh)薄膜のガラス転移温度と膜厚との相関を調べるために、PVPh 超薄膜を作製し、X 線反射率法(XRR)を用いた膜厚の精密測定により T_g の膜厚依存性を調査した。試料は 2-ブタノンおよびテトラヒドロフランを溶媒とした PVPh($M_w=22,000$)溶液を、Si(100)基板上にスピコートして製膜した。成膜後はアニール処理を

行わずに、低真空化で Heating Rate $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 10°C 毎に XRR の測定を行い、 T_g 以上の温度で 4 時間アニールした後、Cooling rate $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温し 10°C 毎に XRR の測定を行った。同一の試料に対して上記の測定を 2 回繰り返し行った。XRR のデータ収集には $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた SmartLab(リガク)を利用し、膜厚、電子密度、表面・界面ラフネスの各パラメーターを非線形の最小二乗法で fitting し、規格化された膜厚の温度変化(線的膨張係数)よりガラス転移温度 T_g を得た。また、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、薄膜試料表面のモフォロジーを評価した。

- [1] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory, Faraday Discuss. 98, 219 (1994)
- [2] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory, Europhys. Lett. 27, 59 (1994)

PA-I-06

$\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Mn}_x^{2+}\text{O}_4$ 系列 ($x: 0.0\sim 1.0$) における原子変位の組成依存性

○北村卓海、奥寺浩樹*

(金沢大院自然システム, *金沢大地球社会基盤)

磁鉄鉱 (Fe_3O_4) はスピネル構造 ($Fd\bar{3}m$) をとる鉄酸化物である。磁鉄鉱の $T > 125 \text{ K}$ での高温相は酸化物であるにも関わらず高い電気伝導性を示すことが報告されている^[1]。Okudera らは、磁鉄鉱の B 席の msd 楕円体が室温で [111] に伸張すること、またこの伸張が昇温に伴って消失し、 $T > 630 \text{ K}$ において異方性が逆転することを報告しており^[2]、これは温度に依存しない格子振動モードの存在を示唆している。[111] への伸張は他のスピネル相には見られないので、磁鉄鉱の電子状態を通常の酸化物におけるそれに近づければ、この msd 楕円体は [111] に扁平になるはずである。

そこで $\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Mn}_x^{2+}\text{O}_4$ 系列 ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 1.0$) における msd の組成依存性について検討した。FZ 法によって単結晶試料を育成し、XRF による組成の評価と 4 軸自動回折計による強度測定を行った。幾つかの試料については TG による欠損量の評価と、振動写真による評価を行った。格子定数、原子間距離は単調に増

加または減少しており特徴的な変化は見られなかった。

原子変位量は Mn の導入により急激に増加した ($x = 0.0 \sim 0.2$)。しかし $x \geq 0.3$ では B 席の [111] についての msd は減少し、他の msd は殆ど変化しなかった。B 席での msd 楕円体の伸長率は $x = 0.2$ まで急激に減少し、 $x = 0.3$ で異方性が逆転、以降も Mn 量が増すごとに [111] に扁平になっていった。

伸張率の減少は、3 つの B site Fe が形成する三量体^[4]が Mn の導入により徐々に消失する過程とみる事ができる。 $x \leq 0.2$ での msd の急激な増加は、B site を占める Fe の電子状態が一様な中間的な物ではなく、この中間状態と通常のイオン性結晶での Fe^{3+} 状態とに分離したことによる原子位置のぶれと捉えられる。

[1] Verwey, E. W. J. & Haayman, P. W. (1941). *Physica* **8**, 979-987. [2] Okudera, H., Kihara, K., & Matsumoto, T. (1996). *Acta Cryst.* **B52**, 450-457. [3] Hastings, J. M. & Corliss, L. M. (1956). *Phys. Rev.* **104**, 328-331. [4] Senn, M. S., Wright, J. P. & Attfield, J. P. (2012). *Nature* **481**, 173-176.

PA-I-07

アルミニウムとモリブデンにおける金属結合の精密観測

○佐々木友彰、笠井秀隆、西堀英治
(筑波大院数理物質)

金属結合の電子分布は、機械的性質との相関のため大きな注目を集めている[1,2]。金属結合の電子密度は内殻の電子密度の 10^{-4} 以下である。この希薄な金属結合の検出は、低次の構造因子で 0.2% 以下の誤差を必要とする[1]。

我々は、アルミニウムとモリブデンにおける金属結合の精密観測のため、第3世代の大型放射光施設 SPring-8 で超高分解能の粉末 X 線回折を測定した。多重データ測定や蛍光 X 線の最大限の低減により低次の構造因子の誤差を 0.1% 以下にすることに成功した[3]。測定データの分解能は $d > 0.22 \text{ \AA}$ で、アルミニウムとモリブデンでそれぞれ 217 本と 193 本の構造因子を観測した。比較のための WIEN2k を用いた第一原理計算の結果と合わせて、測定結果を多極子展開法により解析し、アルミニウムとモリブデンの金属結合を精密に決定した。

図 1 にアルミニウムとモリブデンでの構造因子の中性原子に対する変調と、単位胞での(110)面における金属結合の分布を示す。アルミニウムとモリブデンは、それぞ

れ 8 本目と 3 本目まで中性原子からの変調をもつ。この 2 種類の物質では、これらの変調が金属結合を表していることが分かった。

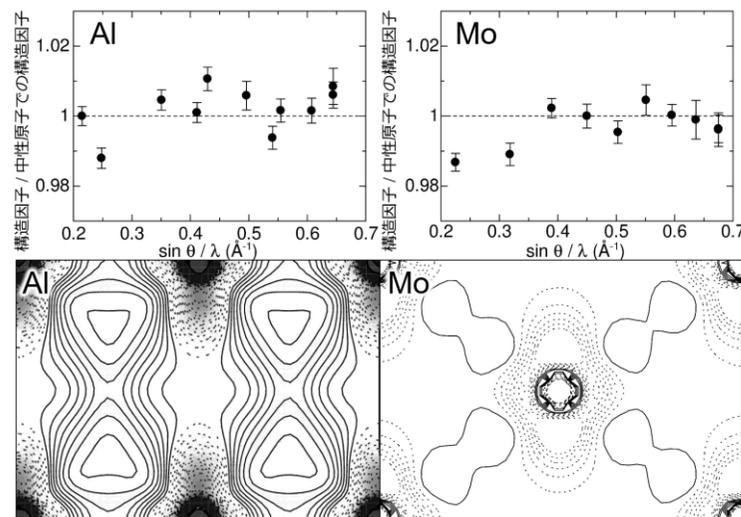


図 1 アルミニウム（左）とモリブデン（右）の構造因子の変調と(110)面における金属結合の電子分布。

- [1] P. N. H. Nakashima et al., *Science* **331**, 1583 (2011).
- [2] S. Ogata et al., *Science* **298**, 807 (2002).
- [3] T. Sasaki, H. Kasai, and E. Nishibori, *Sci. Rep.* **8**, 11964 (2018).

PA-I-08

三元合金 Cu-Fe-Pd の規則構造と相転移

¹高橋美和子, ²宮崎亮, ¹森田敦, ³川崎卓郎, ³ハルヨ ステファヌス
(¹筑波大学数理物質・²筑波大学理工・³JAEA J-PARC)

Cu-Pd 二元合金は Pd 濃度により Cu₃Au 型構造 (13~18at.%)、一次元・二次元の長周期構造 (18~28at.%)、CsCl 型構造 (36~46 at.%) と様々な規則構造を形成するが、高温ではすべての規則構造が fcc 不規則構造へと相転移する特異な相図を示す[1]。本研究は高温相 fcc 構造と低温相 bcc 構造を有する Fe を添加することで Cu-Pd 二元合金の規則・不規則相転移がどのように変化するかを調べ、その添加効果を通してこれら複雑な相転移現象のメカニズムを理解することを目的とする。これまでの X 線回折測定により Cu-Fe-Pd は固容相を形成し、二元合金と同様に Cu₃Au 型および CsCl 型規則構造を形成することが明らかとなっている[2]。今回、より詳細に相転移現象を調べるために中性子線回折によるバルク状態での高温 in-situ 測定を行った。測定は J-PARC の・MLF の BL19 に設置された工学材料回折装置 匠を用いて行った。その結果、CsCl 型規則相の規則・不規則転移温度に顕著な上昇がみられ、Fe 添加による規則相の安定化が示された。一方で、測定を行った試料において CsCl 型規則相は常に fcc 不規則相と共存して観測され、単相としては存在しな

い(図1)。発表では Cu₃Au 型規則相に関する結果も合わせて、得られた相図と二元相図との相違について詳細に議論する予定である。

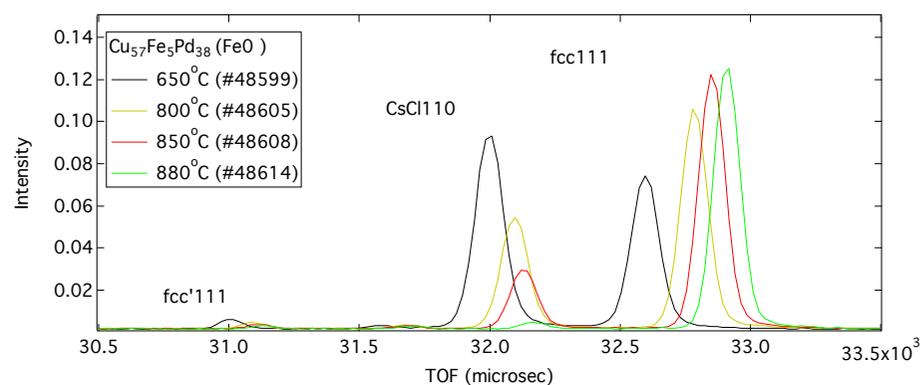


図1: Cu₅₇Fe₅Pd₃₈ の中性子回折パターンの温度依存性.

[1] P. Huang, S. Menon, and D. de Fontaine ; *Journal of Phase Equilibria* **12** (1991)3.

[2] N. Ahmad, M. Takahashi, A. B. Ziya and K. Ohshima: *JPS Conf. Proc.***1** (2014) 012020.

PA-I-09

鉛フリーペロブスカイト型有機・無機複合化合物における有機部の構造とゆらぎ

¹高橋美和子, ¹KAYESH MD EMRUL, [○]¹森田敦, ²片岡邦光, ³大原高志, ⁴野田幸男
(¹筑波大学数理物質・²産総研・³JAEA J-PARC・⁴東北大多元研)

ペロブスカイト型有機無機複合化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{AX}_3$ (A; metal, X; halide) は特出した光起電力効果を示し、高効率の太陽電池材料として注目を集めている物質群である。一連の物質は構造不安定性から温度、圧力の外場下で逐次的な構造相転移を起こす。無機部の八面体の歪み、有機部の回転配向の乱れと無機-有機間の水素結合が相転移機構に大きな影響を与えていると考えられるが、重原子の存在のために有機部分の詳細な構造はX線回折のみで決定することは難しく、熱測定などの結果と合わせて推測されている[1]。本研究では、鉛フリーペロブスカイト化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ について、有機部分の詳細な構造とその相転移における変化を明らかにするために中性子線・X線を相補利用した構造解析測定を行ってきた。今回は X=I, Br についての室温における測定結果について報告する。中性子回折測定は J-PARC MLF の BL18 に設置された特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置 SENJU を用いて X=I について行った。得られた核密度分布およびX線回折測定で得られた電子密度分布にはメチルアンモニウム分子の[100]軸周りのランダムな配向

が存在することが示唆される(図1)。一方、X=Br について得られた電子密度分布にはこのような立方晶軸に関する方向依存性はみられない。発表では有機部の構造のハロゲンによる違いを中心に議論する予定である。

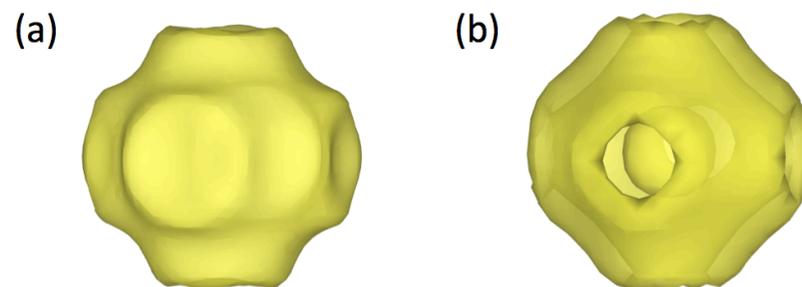


図1: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ の C、N 原子についての(a)電子密度分布 (0.5 eA^{-3})、および(b)核密度分布 (3.2 fmA^{-3} ; 正の値のみ表示)。

[1] N. O. Yamamuro, T. Matsuo, and H. Suga : J. Phys. Chem. Solids. **51** (1990) 1383.

PA-I-10

ポリスチレン薄膜の自由表面領域のガラス転移温度の評価

○玉野雄一郎, 鳴川啓輔, 西尾孔明, 高橋功
(関学大理工)

高分子材料は広い分野で応用されており、その構造と物性との関連を明らかにすることは非常に重要である。ガラス形成高分子の場合、分子の慣性半径程度の厚さの薄膜では自由表面領域と界面領域が隣接するため、高分子はバルク試料の場合とは大きく異なる環境におかれることになる。我々はこのような極端に閉じ込められた環境下でのガラス形成高分子薄膜のガラス転移挙動の研究を通してガラス転移現象の本質を解明したいと考えている。今回我々は、ガラス転移時の表面モフォロジーの変化を研究するために原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてポリスチレン (PS) の表面領域の温度変化の観察を行った。Si(100)基板上にトルエンで溶解した、重量平均分子量=955,000 の PS をスピコートすることで、膜厚=2 nm、28 nm、100 nm、バルク膜、の薄膜試料を作製した。残留溶液の除去と熱履歴の消去のため 150°C・低真空中で 12 時間アニールを行い、室温(30°C)まで冷却した後、AFM の in situ 測定を行った。測定された height イメージより高速フーリエ変換を用いて高さ-高さ相関のパワースペクトルを求め、スペクトル強度をローレンツ型の

関数でフィットした。図 1 から PS 膜の表面領域では 50°C以下でゆらぎの相関長(ξ)を示すパラメータが増大していくことが分かる。ガラス転移に伴い増大する共同運動領域 (CRR) は通常数 nm のオーダーであると考えられるため、ここで得られた(バルクのガラス転移温度よりも十分に低い温度領域における)相関長の増大は閉じ込められた自由表面領域の共同運動領域の増大を示している可能性がある。当日は BL03XU (SPring-8) で測定された微小角小角散乱 (GISAXS) の結果と併せて報告する。

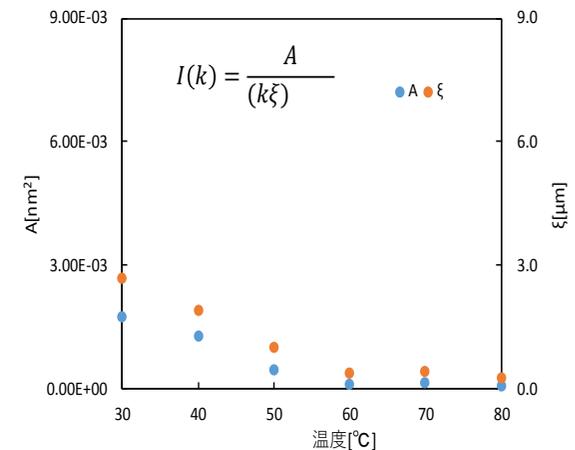


図 1. 膜厚 28 nm の PS 膜表面のパワースペクトルを表すパラメータ (定義は図中に表示) の温度変化

PB-I-01

アミノ酸のドーピングによる硫酸トリグリシン結晶のキラリティ制御

○寺澤有果菜¹、石川和彦¹、一木正聡²、朝日透^{1,3}
(早大院先理、産総研、早大ナノ・ライフ創新研究機構)

キラル結晶は、医薬品、絶対不斉合成、光学部品など多くの産業分野で応用されているが、キラル結晶を用いる際にはそのキラリティが決定されている必要がある。特に、アキラル分子からなる結晶のうち約8%はキラル結晶であるため、アキラル分子からなる特定のキラリティを有するキラル結晶を育成することは非常に重要である。これまでに、特定のエナンチオマーを合成し、キラル結晶を育成する方法は確立されてきたが、アキラル分子から所望のキラリティを有する結晶を育成する方法は、現在のところ未提案である。そこで、本研究では、アキラル分子からなるキラル結晶であり、かつ強誘電体である硫酸トリグリシン (Triglycine sulfate ; TGS) 結晶を用いて、アミノ酸のドーピングによる結晶構造および物性の変化から、結晶のキラリティ制御およびその機構の解明を目的とする。

我々のこれまでの研究により、TGS結晶にアラニンをドーピングすると、ドーピングするアラニンのキラリティに

よって、育成されるアラニンドープ硫酸トリグリシン (Alanine doped TGS ; ATGS) 結晶のキラリティが偏るが、TGS結晶にスレオニンをドーピングしても、ドーピングするスレオニンのキラリティによって、育成されるスレオニンドープ硫酸トリグリシン (Threonine doped TGS ; TTGS) 結晶のキラリティは偏らないことがわかった。さらに、これらの結晶の *P-E* ヒステリシス測定より、ATGS結晶では内部バイアス ($E_{I.B.}$) が生じるが、TTGS結晶では $E_{I.B.}$ が生じないことがわかった。これらの結果から、TGS結晶のキラリティ制御と $E_{I.B.}$ の発生は深く関係していることが示唆された。本発表では、このキラル分子による TGS結晶のキラリティ制御機構について考察する。

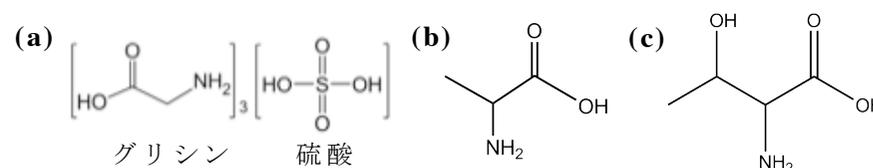


図1. (a) TGS, (b)アラニン, (c)スレオニンの構造式.

PB-I-02

製剤化に適したベネキサート塩結晶の物性と結晶構造

○梅田 大貴¹、藤田 瑛里子¹、Okky D. Putra^{1,2}、
古石 誉之¹、福澤 薫¹、植草 秀裕²、米持 悦生¹
(¹星薬大、²東工大)

急性および慢性胃炎、胃潰瘍の治療薬として用いられるベネキサート (BEX) 塩酸塩は、環状糖である β -シクロデキストリン (β -CD) との包接物として市販されている。問題点として β -CD 包接物は高湿度下で解離する性質をもつこと、また β -CD の分子量が大きいことから高含量となり処方設計の自由度を狭めていることが挙げられる。本研究では β -CD 包接物に代わる塩結晶の探索を行い、より製剤化に適した結晶の作製を試みた。カウンター分子は溶解性が高く、味の改善が期待できる人工甘味料を用いた。

BEX と人工甘味料であるアセスルファム (ASF)、シクラーマート (CYM) およびサッカリン (SAC) をそれぞれの系で 80°C の水-メタノール混液 (1:1) に溶解させ、静置した。析出した結晶は吸引濾過により採取し乾燥させたものを試料とした。得られた試料は結晶性の良いものについて単結晶 X 線構造解析を行い、その結晶構造を決定した。

さらに水分吸着等温線測定ならびに、pH 1.2 における溶解性試験を行い、原薬と比較した。

X 線回折測定の結果から作製した試料は、左記の 3 種において化学量論比 1:1 の新規 BEX 塩結晶を形成していた。また SAC との塩結晶は 1 水和物であることを確認した。用いた人工甘味料はすべて金属塩であるため BEX 塩酸塩の塩化物イオンとアニオン交換反応を起こすことで BEX との複合体を形成した。また溶解度試験の結果から、ASF、CYM 及び SAC との BEX 塩結晶の溶解度は単体と比べてそれぞれ約 3 倍、1.5 倍、5 倍となった。これは、可溶性の分子と複合体を形成したためであると考えられる。水分吸着の結果から塩結晶はどれも吸湿性がみられず安定であることを確認した。これにより市販薬の β -CD 包接物はカプセル剤であるが、本塩結晶は湿度に対して安定であることから錠剤化も可能であるといえる。

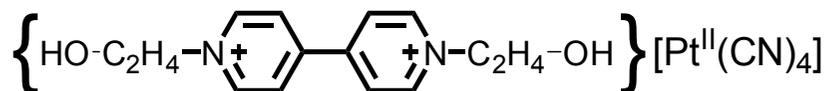
PB-I-03

ヒドロキシ基をもつ有機アクセプターとテトラシアニド白金錯体 からなる電荷移動塩の合成とその結晶多形

○本間 智也¹・松下 信之^{1,2}(立教大理¹・立教大未来分子研セ²)

4,4'-ビピリジンにアルキル基のような疎水性の官能基を導入したビオロゲン種とテトラシアニド白金錯体からなる電荷移動塩について、発光色のベイポクロミズムに関する研究を進めてきた^[1]。このたび、官能基として親水性の部位を末端にもつヒドロキシエチル基を導入し、ヒドロキシエチルビオロゲン(HOEV²⁺)とテトラシアニド白金錯体の電荷移動塩を構築(スキーム)、極性基の導入によって結晶構造がどう変化するかを明らかにすることを目的に研究を行った。

K₂[Pt(CN)₄]水溶液と(HOEV)₂水溶液の混合溶液から結晶の析出法を変えることで同一組成(HOEV)[Pt(CN)₄]で、異なる結晶構造をもつ結晶相(黄色発光を示す黄色結晶(dry1相)、緑色発光を示す緑色



スキーム. テトラシアニド白金(II)酸イオンの
ヒドロキシエチルビオロゲン塩.

結晶(dry2相,図1)、黄色発光を示す無色結晶(dry3相))が得られた。

一方、K₂[Pt(CN)₄]水溶液と(HOEV)₂水溶液の混合溶液を常温下で自然濃縮すると、黄色発光を示す含水塩結晶、黄色結晶(wet相)が得られた。この相は溶液から取り出すと直ちに失透した。失透した固体はdry1~3相とはPXRDが一致しなかった(dry4相)。以

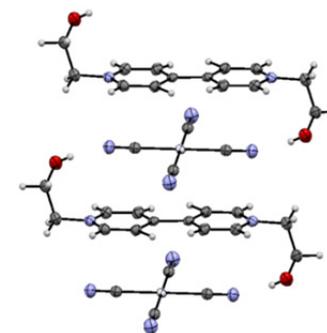


図1. dry2相の結晶構造.

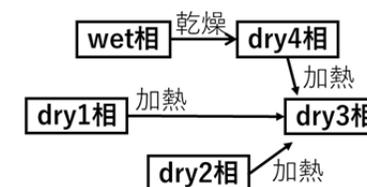


図2. 結晶相の相関図.

上の5つの相の間には、図2のような関係がある。5つの結晶相のうち、dry1相,dry2相,dry3相の単結晶X線回折測定を行い、結晶構造を決定した。

Ref [1]. 加藤茜・松下信之,日本結晶学会平成28年度年会,18-OB-08

PB-I-04

多点相互作用配位子の置換基制御によるネットワーク錯体合成

○和田雄貴、大津博義、河野正規
(東工大院理)

金属イオンと有機配位子からなる有機無機ハイブリッド化合物である細孔性ネットワーク錯体は高機能性の細孔体であり、ガス吸着、触媒反応などに応用されている。なかでも相互作用性を有する細孔の構築は、細孔性ネットワーク錯体の機能を高めることができ、新世代の細孔体として期待される。本研究室では多点相互作用性 π 型配位子 4-TPHAP を用い同じ原料からでも溶媒や温度を変えることにより異なる細孔性ネットワーク錯体が得られることを報告してきた。^[1,2] 本発表では、4-TPHAP (対称性: D_{3h}) のピリジル基を 4 位から 3 位に変えた 3-TPHAP (対称性: C_{3h}) を合成し、ネットワーク錯体合成を行った結果を報告する。

新規配位子 3-KTPHAP は 4-KTPHAP の合成スキームと同様の方法に固体状態で反応を行い、精製後、 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR により同定した。3-TPHAP⁻を配位子として有する細孔性ネットワーク錯体は、塩化コバルト(II)、3-KTPHAP、テレフタル酸(4:2:3)を DMF に溶解させて混合

し 60°C で二日間加熱することで単結晶として得られた。単結晶構造解析から、Co はカルボキシル基架橋の二核ユニットとして存在し、3-TPHAP およびテレフタル酸によって 3 次元構造を作っていた。得られた単結晶を種々の溶媒に浸漬することで、Co に配位している DMF 分子が活性点として用いることができるかについて現在検討中である。

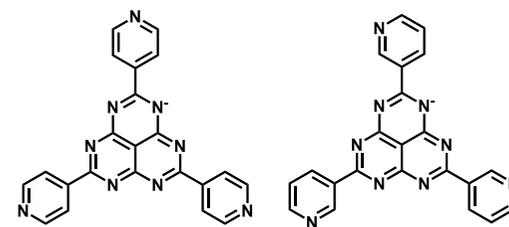


図. 1 4-TPHAP⁻ (左)、3-TPHAP⁻ (右)

【参考文献】

- [1] Y. Yakiyama, A. Ueda, Y. Morita, M. Kawano, *Chem Commun.*, **2012**, 48, 10651.
- [2] T. Kojima, T. Yamada, Y. Yakiyama, E. Ishikawa, Y. Morita, M. Ebihara, M. Kawano, *CrystEngComm*, **2014**, 16, 6335.

PB-I-05

T_d 対称配位子と CuI クラスタを有する 細孔性ネットワーク錯体の速度論的生成

○金丸達也、大津博義、河野正規
(東工大院理)

我々は T_d 対称配位子 4-TPPM(図 1. 左)と溶液中で置換活性な銅キュバン型錯体を組み合わせることで速度論的細孔性ネットワーク錯体の生成に成功した。^{1, 2)}

本研究では、 T_d 対称配位子 3-TPPM(図 1. 右)を新規に合成し、配位子の対称性によって影響を受けた新規細孔性ネットワーク錯体を生成し、その性質を調べることを目的とした。

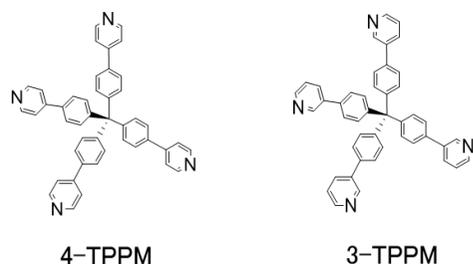
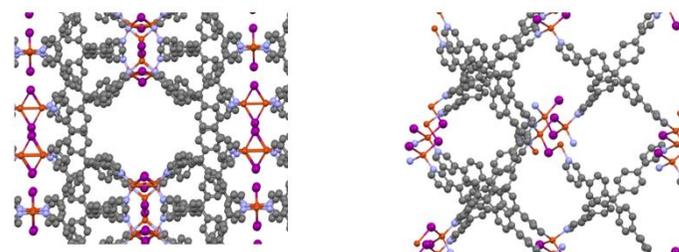


図1. T_d 対称配位子

3-TPPM は鈴木・宮浦カップリング反応を用いて収率 22%で得られた。3-TPPM と銅キュバン型錯体 $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ を 1:1 の比率で 180°C の DMSO 中に溶解すると無色の溶液が得られた。その溶液を冷却すると

二種類の異なる黄色結晶が生成した。一方は二量体 Cu_2I_2 ユニットを有する速度論的構造(図 2. 左)、もう一方はらせん状 CuI ユニットを有する熱力学的構造(図 2. 右)である。これらの構造や細孔の特性は、4-TPPM から得られるネットワーク錯体の構造とは異なるものであった。

さらに、この熱力学的ネットワーク錯体のヨウ素吸着は化学吸着であり、4-TPPM の場合とは異なる吸着様式であった。



二量体CuI骨格

らせん状CuI骨格

図2. 3-TPPMによるネットワーク錯体

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

2) H. Kitagawa, H. Ohtsu, A. J. Cruz-Cabeza, M. Kawano, *IUCrJ*, **2016**, 3, 232.

PB-I-06

N-アルキルベンズイミダゾールチオラト銅(I)四核錯体の合成・構造 および発光挙動

○森 まりの¹・小澤芳樹^{1,2}・田原圭志朗^{1,2}・阿部正明^{1,2}

(¹兵庫県大院物質理・²兵庫県大フロンティア物質センター)

【序論】 d^{10} 電子配置をとるヨウ素架橋 Cu(I) 四核錯体 $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ (L:単座配位子)は、固体状態で紫外光照射により強い発光を示す。発光の起源は、分子の中心にあるイオン性結合を持つ Cu_4I_4 キュバン型骨格で形成されるクラスター中心 (CC) 軌道間の遷移に帰属される。またこの錯体はルミネッセンスサーモクロミズムを示す。我々はこの現象について Cu_4 四面体コアのサイズに着目し、構造と発光エネルギーの相関について研究を行ってきた^[1]。本研究では、剛直なベンズイミダゾールチオラト誘導体(R-bimt⁻)を二座架橋配位子とする Cu_4S_4 キュバン型骨格を持つ発光性 Cu(I) 四核錯体 $[\text{Cu}_4(\text{R-bimt})_4]$ (R = $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$,

図 1) を合成した。直鎖アルキル置換基の立体障害や隣接分子間との接触による分子構造および Cu_4 コアの変形と発光の相関の解明を目指した。

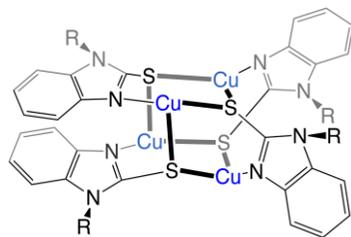


図 1. $[\text{Cu}_4(\text{R-bimt})_4]$ の構造

【実験】 $[\text{Cu}_4(\text{R-bimt})_4]$ を $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ で再結晶、あるいは $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_4]$ の CH_3CN 溶液に R-bimtH の DMF 溶液を徐々に拡散させ、錯形成と結晶成長を同時に進行させる方法で得られた単結晶について、構造解析と発光スペクトル測定を行った。

【結果と考察】4つの R-bimt⁻ 配位子は2つずつ向かい合うように配置され、分子全体は理想的には S_4 対称を持つ。アルキル側鎖は向かい合う2つの配位子の間に入り込むように配置され、側鎖伸長により配位子の二面角が広がる傾向が見られた(図 2)。これは Cu 原子間距離の短縮を誘起し、 Cu_4 コアの変形をもたらす。得られた結晶の発光エネルギーとの相関について検討して得られた知見について考察する。

[1] S. Nagaoka, Y. Ozawa, K. Toriumi, M. Abe, *Chem. Lett.*, **47**, 1101 (2018).

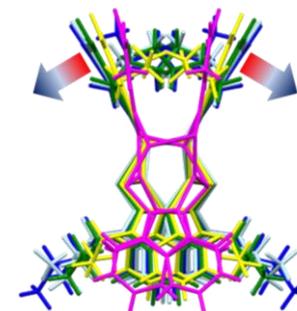


図 2. 二面角拡大の様子

PB-I-07

七員環イミノチオラト配位子を有する新奇銅(I)四核錯体の合成と構造、発光特性

○飯田 洋輝¹・小澤 芳樹^{1,2}・田原 圭志朗^{1,2}・阿部 正明^{1,2}
(¹兵庫県立大院物質理・²兵庫県大フロンティア物質センター)

[序論] N-ヘテロ環チオラト二座配位子で架橋された銅(I)四核錯体は、ヨウ素架橋キュバン型錯体[Cu₄I₄(py)₄]と同様に、分子の中心にCu₄四面体コアを有し、紫外光照射下で可視部に発光を示す化合物が知られている。Cu₄コアは配位子のS原子で架橋され、Cu₄S₄キュバン型クラスター骨格を形成する。Cu₄S₄骨格の形状は二座配位子の嵩高さとN-C-Sはさみ角により制御され、発光特性に影響を与えると考えられる。我々はN-C-S角がN-ヘテロ環の員数に依存して変化することに着目し、五員環(imidazole)および六員環(pyridine)を有する銅(I)四核錯体の構造と発光特性について研究してきた^[1]。本研究では、七員環diazepine骨格を有するチオラト配位子を用いた新奇銅(I)四核錯体の合成、結晶構造および発光特性について報告する。

[実験] 文献を参考に合成した配位子(dazptH)と Cu₂Oを MeOH 中 KOH 存在下で加熱還流し、THF で再結晶

することで四核錯体[Cu₄(dazpt)₄] (**1**)(図 1)を得た。CH₂Cl₂/n-C₅H₁₂ から得られた単結晶について X 線構造解析と発光スペクトル測定を行った。

[結果と考察] 配位子は Cu₄S₄ 骨格の上下に 2 つずつ互いに向かい合うように配置し、分子全体は理想的には S₄ の対称性を持つ。Cu₄ コアの Cu···Cu 距離は 4 回反(-4)軸に垂直な方向とそれ以外の 2 種類に分離できる。錯体 **1** ではこれらの距離の差が約 0.1 Å であり、五員環および六員環を有する錯体 (0.3 ~ 0.5 Å) より小さく、正四面体に近い形状をとる。この原因は隣接分子の嵩高い配位子の二面角が大きくなることで-4軸に垂直な Cu···Cu 距離が短縮したためと考えられる。

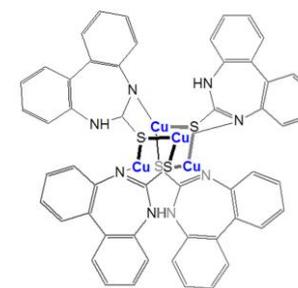


図 1. **1** の分子構造.

[1] 清岡ら,平成 29 年度日本結晶学会年会 (2017).

PB-I-08

ハロゲン-ピリジンチオラト架橋金(I)銀(I)多核混合金属錯体の 高圧下での構造変形と発光挙動

○山口憂真¹, 小澤芳樹^{1,2}, 田原圭志朗^{1,2}, 赤浜裕一¹, 阿部正明^{1,2}

(¹兵庫県大院物質理・²兵庫県大フロンティア物質センター)

【序論】発光性 Au(I)Ag(I)混合金属 6 核錯体 $[\text{Au}_2\text{Ag}_4(\text{Et-pyt})_4\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (1), Br (2), I (3))^[1] (図 1)は、金属イオンが有機二座配位子およびハロゲン化物イオンで架橋された金属クラスター骨格を有する。我々はこれまで、錯体 1 の高圧粉末結晶構造解析により、異なる強さの化学結合が混在したクラスター骨格が高圧下で異方的な変形応答を示すこと明らかにしてきた^[2]。今回、ハロゲン化物イオンの異なる錯体 1-3 について架橋ハロゲンが与える高圧下での構造変形への影響と発光挙動について発表する。

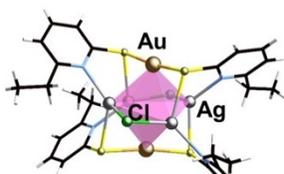


図 1.1 の分子構造

計算よりハロゲンは発光に関する遷移にほとんど寄与しないと考えられ、加圧による発光挙動の差は結晶中での架橋ハロゲンの立体効果に起因すると示唆された。加圧に伴い柔軟な Ag-X イオン性結合は分子の外側に突き出すように変形し、Ag...Ag 距離が短縮することで金属クラスター中心遷移に帰属される発光はレッドシフトするが、隣接分子との接触により、この変形が妨げられると考えられる。1 と 2 は同形結晶だが Ag-Br 結合が Ag-Cl より長いため、Br が隣接分子と接触しやすく加圧による構造変形が抑制されたと考えられる。3 は結晶構造が異なり、長い Ag-I 結合にもかかわらず構造の大きな圧力応答性を示したと考えられる。

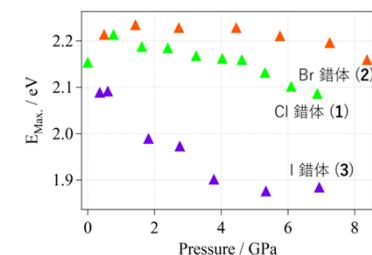


図 2. 発光極大の圧力依存性を示したと考えられる。

【実験】ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い 1-3 の結晶の高圧下での発光スペクトル測定、SPring-8 で高圧粉末 X 線回折実験を行った。

【結果と考察】発光スペクトルの圧力依存性(図 2)は、常圧から約 8 GPa までの加圧で 3 が非常に大きくレッドシフトし、続いて 1、2 の順でシフトは小さくなった。DFT

[1] H. Fujioka et al., *Conference of AsCA, Busan* (2010).

[2] 山口ら, 日本結晶学会平成 29 年度年会 (2017).

キューバン型銀(I)四核錯体における結晶構造の圧力依存性と 結晶溶媒の影響

○阪上 琢也¹・小澤 芳樹^{1,2}・田原 圭志朗^{1,2}・赤浜 裕一¹・阿部 正明^{1,2}
(¹兵庫県立大院物質理・²兵庫県大フロンティア物質センター)

【緒言】 Tris(*p*-tolyl)phosphine ($P(p\text{-tol})_3$)を配位子とするキューバン型銀(I)錯体 $[Ag_4I_4\{P(p\text{-tol})_3\}_4]$ (**1**)は、正方晶 **1a**^[1]と三方晶 **1b**の結晶形が知られており、三方晶 **1b**は結晶格子中に大きな空隙を持ちエーテルなどの溶媒分子を取り込むことができる。我々はこれまで錯体 **1**の結晶の圧力下での発光と構造の応答性について報告してきた^[2,3]。本発表ではシクロヘキサン (C_6H_{12})を含む **1b** (**1**· C_6H_{12}) (図 1) について高圧下における溶媒分子の存在が錯体分子の構造変化に及ぼす影響について考察した。

【実験】 C_6H_{12} を再結晶溶媒に用いて得られた **1b** (**1**· C_6H_{12})の粉末試料をダイヤモンドアンビルセル (DAC)に封入し、加圧による結晶構造の変化を粉末 X 線回折で評価した。

【結果と考察】 溶媒を含まない **1b**の粉末パターンとの比較により、**1b**に取り込まれた C_6H_{12} は $\sin\theta/\lambda = 0.057$ 付近の指数(2 -1 0, 1 0 -5)のピーク強度に対し顕著に影響を

与えることが分かった。加熱などにより結晶溶媒を脱離させると、このピークの強度は明らかに減少する変化を示すことから、粉末パターンから結晶試料中の結晶溶媒の有無や脱離を検出できることを見出した。この現象を用いて結晶中に溶媒分子を含む **1b**の高圧下における溶媒分子の脱離の可能性と錯体分子の変形についても考察を行う。

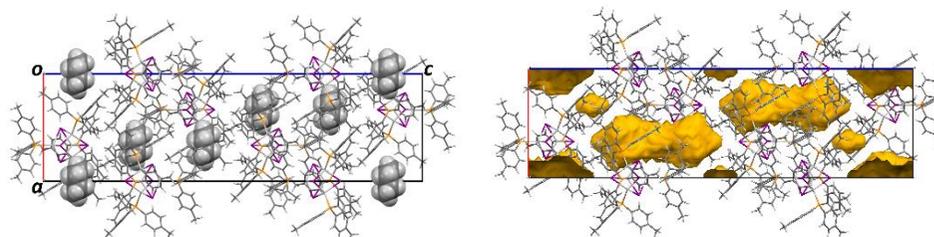


図 1. **1b**· C_6H_{12} の結晶構造の *b* 軸投影図。

左：結晶溶媒を表示 右：溶媒を除いた空隙を表示。

[1] R. Meijboon, et al., *Acta Cryst.*, E62, m2162 (2006) .

[2] 西山ら, 日本結晶学会平成 27 年度年会 (2015) .

[3] 永橋ら, 日本結晶学会平成 28 年度年会 (2016) .

PB-I-10

α -PbO₂ 型 ZnTiNb₂O₈ の結晶構造と電気伝導

○手島広明, 中村圭吾, 藤井孝太郎, 丹羽栄貴, 八島正知
(東工大院理)

高い酸化物イオン伝導度は特定の構造で発現するので、新しい構造型の酸化物イオン伝導体を発見することで新しい研究分野の開拓につながる。本研究では結晶構造データベースに登録されている、Zn を含む化合物 124 種類について結合原子価法によりスクリーニングを行った。その結果 α -PbO₂ 型 ZnTiNb₂O₈ の、結合原子に基づく酸化物イオン移動のエネルギー障壁が比較的低いことが分かった。そこで ZnTiNb₂O₈ を合成し、結晶構造と電気伝導性を評価した。固相反応法(1150°C, 6h)により ZnTiNb₂O₈ を合成し、X 線回折(Cu K α)により単一の直方相であることを確認した。放射光 X 線回折($\lambda=0.69887 \text{ \AA}$)と中性子回折(飛行時間型, iMATERIA)データのリートベルト解析により、ZnTiNb₂O₈ は空間群 *Pbcn* の α -PbO₂ 型構造(図 1)を持つことが分かった。ZnTiNb₂O₈ の空気中での電気伝導度 σ を測定した。 σ は温度上昇と共に高くなり、900°C では $\sigma = 1.48 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。また活性化エネルギーは 0.80 eV と見積られた。精密化した構造に対して結合原子価に基づく酸化物イオンのエネルギーを計算した。その結果、八面体の稜に沿って酸化物イオンが移動する経路が示唆された(図 2)。*a*, *b*, *c* 軸方向への酸化物イオンの移動のエネルギー障壁はそれぞれ 0.455eV, 0.455eV, 0.169 eV であり、酸化物イオンは *c* 軸に沿った 1 次元の拡散を示すことが示唆された。

本研究では iMATERIA での測定において、茨城大の石垣徹教授、星川晃範准教授に協力していただきました。厚く御礼申し上げます。

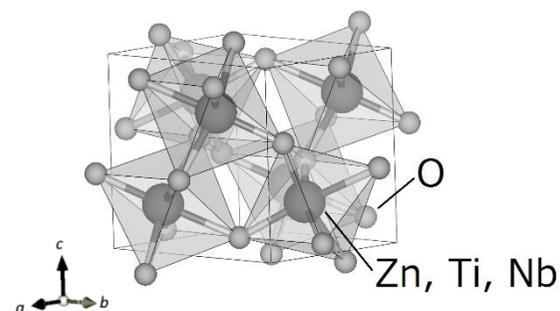


図 1. ZnTiNb₂O₈ の精密化した結晶構造

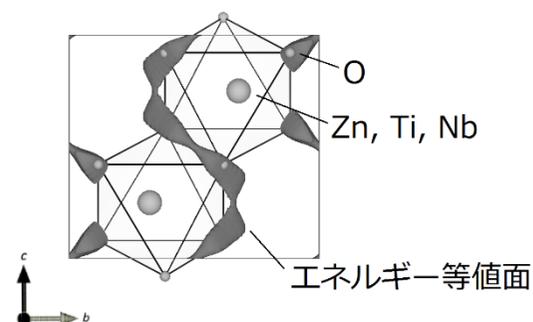


図 2. ZnTiNb₂O₈ の結合原子価に基づく酸化物イオンのエネルギーの等値面(0.169eV, 24°C)

PB-I-11

Ba-Mo-Nb 酸化物におけるイオン伝導経路の可視化

○辻口峰史¹, 藤井孝太郎¹, 齋藤圭汰¹, 丹羽栄貴¹, James R. Hester²,
鳥居周輝³, 神山崇³, 八島正知¹
(¹東工大・²ANSTO・³高エネ機構)

$\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ ^[1]は高い酸化物イオン伝導度を示すがイオン拡散経路の研究は行われていない。本研究では、固相反応法によって合成した $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ の高温中性子回折測定を Echidna(ANSTO)で行った。Rietveld 法 (RIETAN-FP) および最大エントロピー法 (MEM, Dysnomia)により、結晶構造および中性子散乱長密度分布を調べ、酸化物イオンの拡散経路を可視化した。熱重量測定によって酸素量を見積もったところ、室温 298 K ~ 873 K において重量減少が見られ、酸素空孔量が増加していることが示された。MEM 解析を行った結果、294 K では $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ における中性子散乱長密度分布は局在しているが、温度の上昇と共に、O2-O3 間の中性子散乱長密度が増加し、高温では O2-O3 間で分布がつながることが分かった。したがって、酸化物イオンの拡散経路は-O2-O3-であり、*ab* 面上 ($z = 0, 1/3, 2/3$) で 2 次元のネットワークを形成することが示された(図

1 矢印)。現在 Ba, Mo, Nb の組成比を変えた酸化物も合成し、結晶構造とイオン伝導を検討中である。

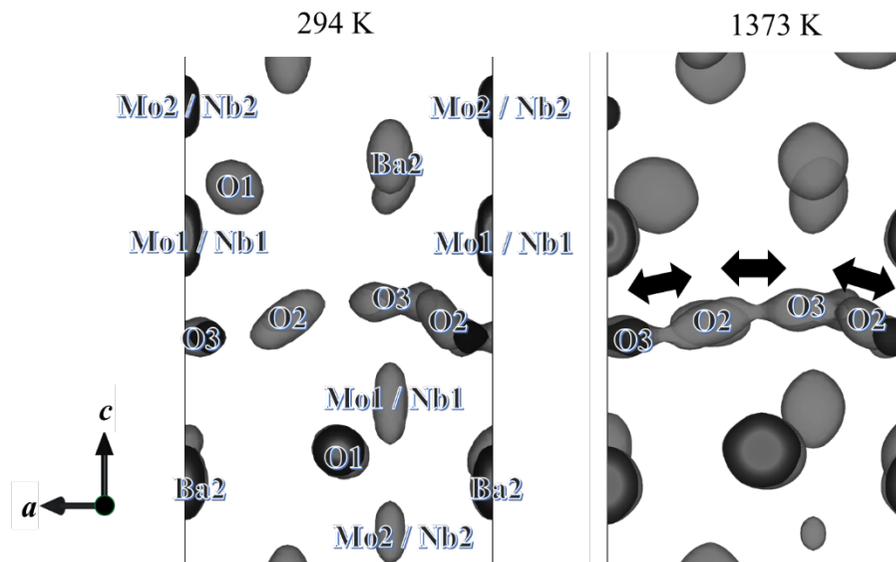


図 1. $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ の中性子散乱長密度等値面 (左 294 K, 右 1373 K, $1.0 \text{ fm} \text{ \AA}^{-3}$ で描画)

[1] S. Fop, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 16764.

PB-I-12

新物質 $BaRMO_4$ ($R =$ 希土類、 $M =$ In, Sc) の発見結晶構造と電気伝導 ○矢口寛, 藤井孝太郎, 丹羽栄貴, 白岩大裕, 日比野圭佑, 八島正知 (東工大院理)

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可能な材料である。酸化物イオン伝導度は結晶構造に大きく依存することが知られており、新しい構造ファミリーの酸化物イオン伝導体を探索することは重要な課題である。我々のグループでは新しい結晶構造をもつ酸化物イオン伝導体 $BaNdInO_4$ を発見した^[1]。本研究では Nd を Gd に置換した新物質 $BaGdInO_4$ を合成し、その電気伝導性と結晶構造を評価した。単結晶 X 線回折データに基づく構造解析により $BaGdInO_4$ は $Y_2Ba_2CuPtO_8$ 型構造を持つ事が分かった (Fig. 1. a)。その結晶構造は直方晶系 空間群 $Pnma$ に属し、格子定数は $a=13.8015(7)$ Å, $b=5.8913(3)$ Å, $c=10.6432(5)$ Å であった。 $BaGdInO_4$ の結晶構造には Ba, Gd および In のサイトがそれぞれ二つ独立に存在する。各陽イオンサイトにおける酸素の配位数は、Ba が 11 と 12, Gd が 2 つのサイトとも 7, In が 5 と 6 となっている。 InO_5 二つと InO_6 二つからなる In_4O_{18} リングを形成し、 GdO_7 は稜共

有し Gd_4O_{18} ユニットを形成していることがわかった (Fig. 1. a)。酸化物イオン伝導度は 4.98×10^{-7} S cm⁻¹ (706 °C) であった。原子価結合方に基づく酸化物イオンの伝導経路は、 GdO_7 多面体の稜に沿う一次元の拡散が計算から示唆された (Fig. 1. b)。他の物質についても検討していく予定である。

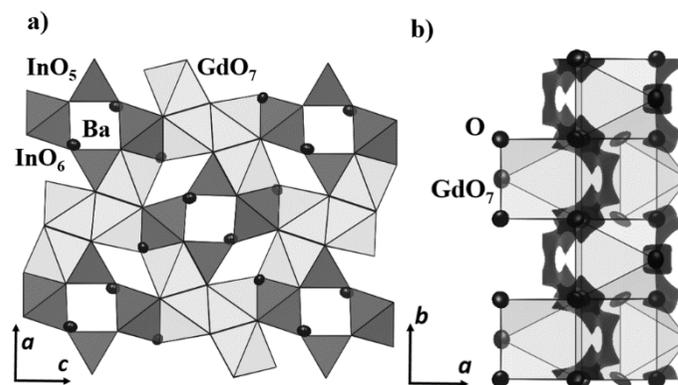


Fig 1. a)精密化した $BaGdInO_4$ の結晶構造, b)精密化した $BaGdInO_4$ の結晶構造と結合原子価に基づく酸化物イオンのエネルギー等値面(0.66 eV)

[1] K. Fujii *et al.*, *Chem. Mater.*, **2014**, 26(8) 2488–2491.

PB-I-13

結合原子価法による新構造型酸化物イオン伝導体 $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ の発見と構造解析

○安井 雄太・松井 将洋・藤井 孝太郎・丹羽 栄貴・八島 正知

(東工大 理学院 化学系)

酸化物イオン伝導体は、燃料電池などの幅広い応用が期待される材料である。高いイオン伝導度は特定の結晶構造型で発現するため、新しい結晶構造型をもつ酸化物イオン伝導体を発見することは重要である。

結合原子価に基づく酸化物イオンのエネルギー(BVE)を計算し、酸化物イオンが結晶中を移動するためのエネルギー障壁 E_b を 217 種類の Ga を含む化合物について見積もった。 E_b が比較的良かった $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ を固相反応法により合成した。X線回折データにおける全ての反射は直方底心格子で指数付けされた。電気伝導度および酸素濃淡電池の起電力を測定することで見積もられた酸化物イオン伝導度は $800\text{ }^\circ\text{C}$ で $9.6(8) \times 10^{-6}\text{ S cm}^{-1}$ であった。イオン伝導度の活性化エネルギーは $1.03(11)\text{ eV}$ と見積もられた。J-PARC の iMATERIA によって室温で測定した中性子粉末回折データのリートベルト解析を空間群 $Cmm2$ (直方晶系)により行った ($R_{wp} = 5.70\%$, $R_B = 2.06\%$)。精密化した構造では、Ca-O層とGa-O層が交互に積み重なっている(図1)。精密化

された原子変位パラメータの異方性は酸化物イオンのBVEの計算結果と矛盾しなかった。 E_b は ab 面内について 0.82 eV , c 軸方向について 1.40 eV と計算され、酸化物イオンはGa-O層内を二次元的に移動することが示唆された(図1)。

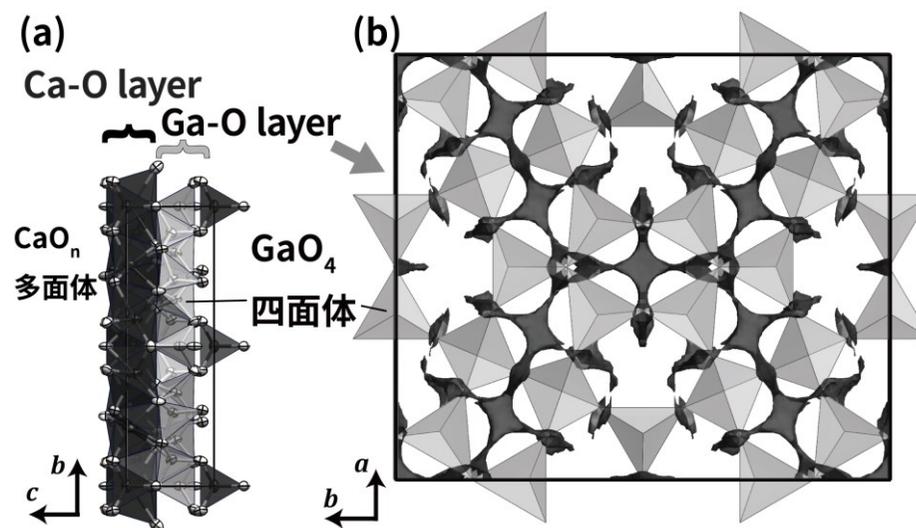


図1. $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ の(a)精密化した結晶構造と(b)Ga-O層内のBVEの等値面($+0.82\text{ eV}$)

謝辞: (茨城大) 石垣 徹 教授・星川 晃範 准教授

PB-I-14

新構造型酸化物イオン伝導体 $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ の発見

○松井将洋、藤井孝太郎、丹羽栄貴、八島正知
(東工大院理工)

イオン伝導性を示す新構造ファミリーの探索は固体イオニクス分野において重要な研究課題である。 Ge を含む酸化物には高いイオン伝導度を示すものが報告されているが、その例は少ない。本研究では、結合原子価法により Ge を含む 260 種類の化合物の中から新構造型の酸化物イオン伝導体を探索し、候補の 1 つとなった $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ について結晶構造解析と電気伝導度測定を行い、酸化物イオン伝導体としての評価をした。

$\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ と Ca の一部を Sm に置換した $\text{Ca}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Ge}_7\text{O}_{16.05}$ を固相反応法により合成した。直流 4 端子法により、電気伝導度を空气中及び様々な酸素分圧下にて測定した。850 °C において $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ と $\text{Ca}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Ge}_7\text{O}_{16.05}$ の全電気伝導度には酸素分圧に依らない一定の領域が存在し、酸化物イオンが支配的な伝導種と示唆された(図 a)。従って、 $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ は新構造ファミリーの酸化物イオン伝導体であると考えられる。また、850 °C において $\text{Ca}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Ge}_7\text{O}_{16.05}$ の伝導度は $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ より 9.4 倍高かった。

図 b に中性子回折データを用いて精密化した $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ の結晶構造と結合原子価に基づく酸化物イオンのエネルギー等値面を示す。同図から示唆される酸化物イオンの拡散経路を矢印で示した。 c 軸に沿って GeO_4 四面体と GeO_6 八面体が点共有で並び、酸化物イオンは共有している O4 が各多面体の稜に沿って拡散する 1 次元の伝導経路が示唆された。

謝辞:石垣徹教授、星川晃範准教授(茨城大学)

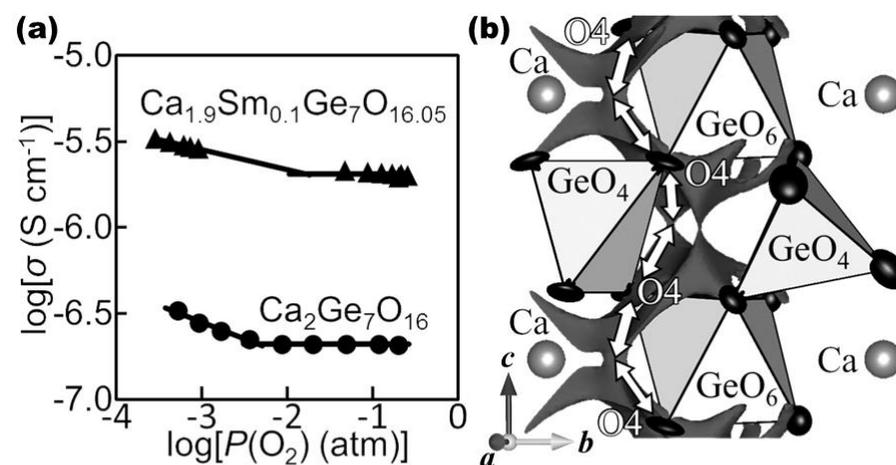


図.(a)850 °Cにおける $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ と $\text{Ca}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Ge}_7\text{O}_{16.05}$ の全電気伝導度の酸素分圧依存性,(b)中性子回折データを用いて精密化した $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ の結晶構造と結合原子価に基づく酸化物イオンのエネルギー等値面(0.41 eV)

PC-I-01

p38MAPK/K53M 変異体の結晶化条件の探索

○日和聖奈¹、宮園真吾²、北川大輔³、澤匡明³、木下誉富^{1,2}
(¹大阪府大・生命、²大阪府大・院・理、³カルナバイオ)

セリン/スレオニンキナーゼ p38MAPK は、細胞外の刺激を核内の転写制御機構へとつなぐシグナル分子 MAPK (mitogen-activated protein kinase) ファミリーの一つである。様々な刺激によって活性化した上流の MAP3K が MAP2K をリン酸化によって活性化し、さらに MAP2K が MAPK をリン酸化して活性化する。p38MAPK はストレスや炎症性サイトカインにより活性化され、アポトーシス、炎症、成長や細胞周期の停止、細胞分化などの反応に関わる。慢性骨髄性白血病 (CML)において、p38MAPK は CML 幹細胞の維持に関わる。

本研究では p38MAPK/K53M 変異体の X 線結晶構造解析を行い、p38MAPK 特異的阻害薬の創出基盤を構築することを目的とする。

K53M は、大腸菌を用いて発現させ、GST アフィニティクロマトグラフィ、陰イオン交換クロマトグラフ

ィにより高純度に精製した。結晶化条件の探索は Crystal Screen HT (CS-HT)、INDEX HT、PEG ION (以上、Hampton Research)、及び ProPlex HT-96 Eco Screen (Molecular Dimensions)を用いて行った。その結果、CS-HT/H10 (20% PEG MME 550, 0.1 M Bicine pH9.0, 0.1 M Sodium Chloride) の条件で長辺 0.05~0.17 mm の板状結晶が(図 1 左)、CS-HT/F12 (30% Jeffamine M-660, 0.1 M MES pH6.5, 0.05 M Cesium Chloride)では約 0.07 mm の多面体結晶が得られた(図 1 右)。

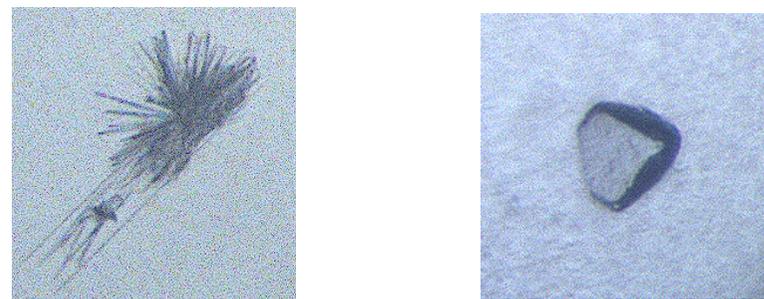


図 1. p38MAPK/K53M の結晶

PC-I-02

担子菌 *Coprinopsis cinerea* 由来 CcGH131B と 各種リガンドとの X 線結晶構造解析

○石川涼一¹、吉田誠¹、砂川直輝²、
五十嵐圭日子²、西河淳¹、殿塚隆史¹
(¹農工大院農、²東大院農)

【緒言】担子菌 *Coprinopsis cinerea* はセルロースやヘミセルロースなどの植物バイオマス構成多糖類を単一の炭素源として生育し、それらの分解に関わる多数の酵素遺伝子を有することが知られている。CcGH131B は子囊菌 *Neurospora crassa* において微結晶セルロースを含む培地上で強く発現するタンパク質 NCU09764 と相同性を持つタンパク質であり、CAZy データベースにおいて糖質加水分解酵素ファミリー131 (GH131) に分類されている。GH131 では、子囊菌 *Podospora anserina* 由来の PaGluc131A について β -1,3-、 β -1,4-、 β -1,6-グルカン分解する幅広い基質特異性を持つとの報告がされたが、他の GH131 酵素についての報告はされていない。本研究では機能未知タンパク質 CcGH131B とさまざまなリガンドとの複合体の構造解析を行うことでその機能について考察を行った。

【方法・結果】*C. cinerea* 由来の CcGH131B を大腸菌発現系で取得し、アフィニティークロマトグラフィーで精製を行った。ハンギングドロップ蒸気拡散法で結晶を作製し、植物バイオマスに関連する糖質をソーキングすることで酵素基質複合体の作製を試み、X 線結晶構造解析を行った。その結果、セロビオースをソーキングした結晶において基質の電子密度を確認することができ、CcGH131B とセロビオースの複合体構造を 1.5 Å 分解能で決定した。複合体構造中には、セロビオースと MES 緩衝液がそれぞれ 1 分子ずつ取り込まれていた。CcGH131B の活性部位でセロビオースと直接水素結合を形成するアミノ酸は 5 つのみであり、一般的な加水分解酵素と比較し、活性部位に多数の疎水性アミノ酸が存在する点が CcGH131B の特徴と考えられる。

PC-I-03

新規ファミリーに属するテルペン合成酵素の基質認識部位の同定

稲木隼人¹, 佐藤努², 保野陽子³, 品田哲郎³, 三木邦夫¹, 藤橋雅宏¹
(¹京大院理, ²新潟大農, ³阪市大院理)

テルペンは自然界で数万種が知られている化合物群であり、その生体内での役割は多岐にわたる。これまでにテルペンの炭素骨格組み替え酵素としては2種類のファミリーが知られており、それぞれが保存されたモチーフ配列を持つ。

我々は以前 *Bacillus subtilis* から2種どちらのファミリーのモチーフ配列も持たない新型テルペン合成酵素(TS)を発見し、このファミリーに属する *Bacillus alcalophilus* 由来のTS (BalTS)の結晶構造を1.64 Å分解能で決定した¹⁻²⁾。決定した構造から、TSには既知の2種類のファミリーとは異なるアスパラギン酸に富むモチーフ配列が存在することが示された。基質中のニリン酸部分はこのモチーフ配列に結合していると予測されるが、基質複合体の構造が得られていないため、TSと基質との結合様式についてはほとんど不明である。

本研究では BalTS の基質結合型結晶構造を決定し、TSファミリーに属する酵素の基質認識機構に関する基本情

報を得ることを目指す。基質非結合型の構造を決定した結晶の基質溶液へのソーキングや、この結晶を得るための結晶化条件を基にした共結晶化では、基質結合型結晶が得られなかったため、新たな結晶化条件を再度スクリーニングした。新しい条件で得た結晶に基質をソーキングしたところ、1.96Å分解能の基質結合型の構造を得た。基質は BalTS 上の概ね予測された部位に結合していた。発表ではこの複合体構造の基質結合様式の詳細について議論する。

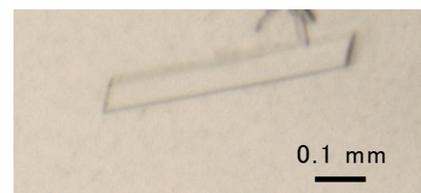


図1 BalTS-Ligand 結晶

文献

- 1) Sato, T. *et al.* (2011) *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9734-7,
- 2) Fujihashi, M. *et al.* (2018) *Chem. Sci.*, **9**, 3754-8

PC-I-04

キネシン CENP-E モータードメイン・リガンド複合体の結晶化

○渋谷明日香、小郷尚久、澤田潤一、浅井章良、横山英志
(東京理大院薬、静岡県大院薬)

【目的】細胞周期の進行を阻害し細胞死を誘発させる事は、有効ながん治療法の一つである。その標的分子として注目されるキネシン Centromere-associated protein E (CENP-E)は、細胞分裂時に染色体と微小管を安定に結合させる ATP 駆動性モータータンパク質である。CENP-E の阻害剤は非分裂期に作用しないため、より副作用の少ない抗がん剤の候補となる。しかし ATP アナログや阻害剤との反応機構は未だ不明であり、化合物数が少ない。そこで X 線結晶構造解析による初めての反応機構の解明を目的とし、これらの複合体の結晶化を試みた。

【方法】大腸菌発現系を用いて C 末端に His-tag を付加した CENP-E motor domain 領域 (339 残基)を大量発現し、His-tag によるアフィニティークロマトグラフィー、陽イオン交換クロマトグラフィー、ゲル濾過クロマトグラフィーの 3 段階の精製を行った。各精製後 ATP アナログもしくは競合阻害剤を加え濃縮し結晶化

用の試料とした。Reservoir 溶液 384 条件、蒸気拡散法、4°C の条件下で結晶化させた。

【結果・考察】2.4 L 培養で約 4 mg の精製サンプルを得た。ATP アナログ Adenosine 5' - (β,γ -imido) triphosphate (AMPPNP)を加え、タンパク質の濃度 24 mg/mL の溶液を用いて 0.2 mm×0.1 mm×0.1 mm の箒状の結晶が得られた。その一方で、CENP-E の競合阻害剤である 3-chloro-4-isopropoxy benzoic acid (CIBA)を加え、タンパク質の濃度 9.7 mg/mL の溶液を用いて、0.03 mm×0.05 mm×0.02 mm の棒状の結晶と 0.2 mm×0.06 mm×0.02 mm の箒状の結晶が得られた。フォトンファクトリー-BL1A でこれら 3 種の結晶に X 線を照射したところ、いずれも分解能 4-7 Å の回折像が得られた。今後は Seeding 法により、より良質な結晶を得て X 線回折実験を行う予定である。

PC-I-05

オロチジナーリン酸脱炭酸酵素の活性中心における負電荷反発の解明

○岩原卓哉¹, Emil F. Pai^{2,3}, Lakshmi P. Kotra^{2,4}, 三木邦夫¹, 藤橋雅宏¹

(¹京大院理・²トロント大・³オンタリオ癌研究所・⁴トロント総合研究所)

オロチジナーリン酸脱炭酸酵素 (ODCase) は、オロチジナーリン酸 (OMP、図1で R=COOH) の脱炭酸反応を 10^{17} 倍にも加速する、世界で最も反応加速倍率の高い酵素の一つである。この非常に高い反応加速倍率は、ODCase が他の酵素でもよく見られる遷移状態安定化に加え基質の歪みを利用することで実現可能となっていることがこれまでに示されている¹。今回我々は、基質の歪みに影響を及ぼすような負電荷反発が、酵素活性中心 (Asp70) と基質 OMP (図1) の両カルボキシ基間に存在するかどうかを確かめるために、基質アナログ BMP (図1) と ODCase の複合体について超高分解能での結晶構造解析を行った。この BMP の C6 位に結合するヒドロキシ基 (図1の R=OH) は、基質 OMP の C6 位に結合するカルボキシ基 (図1の R=COOH) とは複合体中で同等の位置に存在し、Asp70 と相互作用することが知られている。また両者の pKa の関係から、図2に示す複合体構造中で Asp70 と BMP の両方が脱プロトン化していることを実証すれば、Asp70 と OMP の間にも同様の負電荷反発が存在することを証明できる。発表ではこの ODCase-BMP 複合体につい

て、吸収線量と X 線による構造損傷の関係性を報告する。さらに、損傷を無視できる吸収線量で収集した回折データから得られた複合体構造を用いて、活性中心周辺におけるプロトン化状態を検討し、酵素反応への電荷反発の関わりについて議論する。

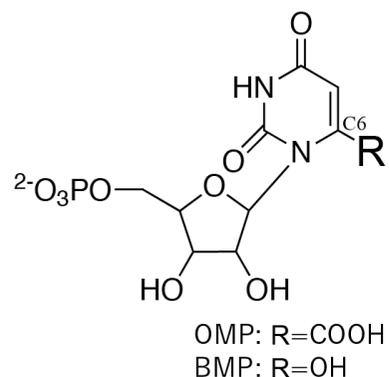


図1. 基質 OMP と
そのアナログ BMP

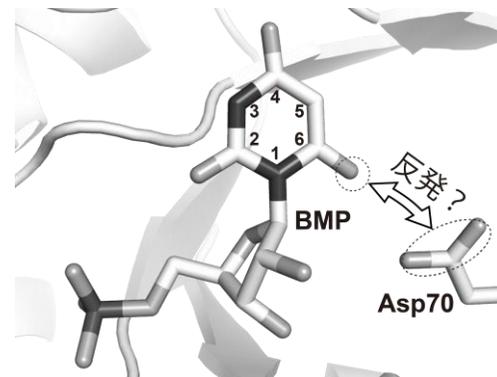


図2. ODCase-BMP 複合体の
活性中心

¹ Fujihashi, M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2013) **135**, 17432-43

PC-I-06

X線マイクロビームによる大型タンパク質単結晶の結晶品質評価

○新井隆介¹、田中伊知朗^{1・2}

(¹茨城大院理工

²茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター)

タンパク質単結晶構造解析のために収集したX線と中性子の回折データを比較すると、中性子で得られる分解能等のデータ品質が一般的に悪くなることが知られている。その原因は中性子ビームは強度、エネルギーが低いと考えられるが、測定に使用する結晶の大きさや照射体積にも大きな違いがあり、ビーム品質のみが問題ではない可能性がある。X線のビームの径は最大でも0.2mm程度であり、結晶の大きさも通常、それに合わせるため、試料結晶の体積も0.01mm³程度以下である。これに対して中性子では、ビーム強度を補うために大形の結晶が必要で、使用する中性子ビームの径は5mm程度で、試料結晶を完浴させる。そのため結晶全体の品質が平均化して、回折能が決まってくることが予想される。そこで、本研究では大形結晶に対して、径の小さいマイクロビームを用い、結晶品質の場所依存性が、タンパク質の種類、結晶化条件の違い

等で生じるかどうか、生じるとしたらどの程度の差かを確認することを目的とする。

結晶品質を調べるのに通常は、分解能やモザイク度が用いられることが多いが、これらは、照射体積や結晶体積の大小、ビームラインごとのX線絶対強度に依存する。よって本研究ではそれらに依存しない相対Wilson plotによる温度因子Bを用いた[1]。実験は室温測定を基本とし、のPF AR-NW12AやBL5を使用しキャピラリーに封入したタンパク質単結晶に対し複数個所X線を当て測定した

当日は測定カ所、ビームの径、照射時間による品質を温度因子Bを基本とし他パラメーターとの関連性を議論する予定である。

[1]S.Arai et al., “More rapid evaluation of biomacromolecular crystals for diffraction experiments”, Acta Cryst. D 60, 1032-1039 (2004).

PC-I-07

構造情報に基づいたエピトープ挿入部位の最適化による 抗体断片との安定な複合体形成

○ 田村梨沙子¹、大井里香¹、金子美華²、加藤幸成²、禾晃和¹
(¹横浜市立大院生命医、²東北大院医)

モノクローナル抗体の Fab 断片などのフラグメント抗体は、標的タンパク質の結晶化能を向上させるための有効なツールである。しかしながら、抗体断片との共結晶化を行うためには、標的タンパク質をマウス等に免疫してモノクローナル抗体を取得する必要があるなど、時間や費用の面での問題がある。そこで本研究では、既存の抗体のエピトープ配列を標的タンパク質に導入した変異体を作製し、抗体断片を結合させることで結晶化を促進し、分解能の向上させる手法の開発に取り組んだ。

標的タンパク質に導入するエピトープ配列には、ヒト由来のポドプラニンの部分配列である PA12 を用い、これを高親和性で認識するラット由来のモノクローナル抗体 NZ-1 の Fab 断片を結合させることとした。PA12 は NZ-1 抗体と結合すると、配列中の Pro-5 と Gly-6 でターン構造をとることが X 線結晶構造解析によって示

されている。したがって、PA12 は、ループ領域など内部配列に挿入した場合でも、標的タンパク質の構造を壊さず、NZ-1 Fab 断片と複合体を形成させることが可能であると期待された。

一方、PA12 を挿入する標的タンパク質としては、*Aquifex aeolicus* 由来 site-2 protease ホモログの可溶性領域断片 PDZ タンデムを取り上げた。PDZ タンデムが有する β -ヘアピンループに PA12 を挿入することで NZ-1 Fab 断片との共結晶化が可能かどうかを検証するとともに、共結晶構造を解析することで挿入部位の最適化を行った。その結果、PA12 の挿入部位を調節することで、標的の PDZ タンデムの構造を安定に保つことが可能であること、そして、PDZ タンデムと NZ-1 Fab の相対配置を調節することで、共結晶の X 線回折の分解能が顕著に向上することが確かめられた。

PC-I-08

Microbacterium hydrocarbonoxydans 由来 ABC トランスポーター 基質結合サブユニットの立体構造解析

○島村香穂¹、秋山友了¹、竹野谷美穂子²、伊藤晋作²
佐々木康幸²、矢嶋俊介²

(¹東農大院バイオ・²東農大生命バイオ)

ヒドラジド化合物は天然にはほとんど存在しないため、多くの生物は代謝する機構を持たないと考えられている。ゆえに生体内での代謝、生合成機構等は未解明な部分が多い。近年、ヒドラジド化合物を代謝可能な *Microbacterium hydrocarbonoxydans* が単離され、それに対する分解活性を有する hydrazidase が同定された。Hydrazidase 遺伝子の前後には、センサー型転写因子と ABC トランスポーターがコードされていた。トランスポーター構成因子の 1 つである基質結合サブユニット (Substrate Binding Subunit: SBS) はトランスポーターの基質特異性を決めるという重要な役割を担っている。今回は、ヒドラジド化合物に対する認識機構解明を目指して SBS の立体構造解析を行った。

M. hydrocarbonoxydans 由来 SBS (全長 515 アミノ酸) の N 末端のアミノ酸のうち、シグナル配列を除き、N

末端に His-tag をつけた遺伝子を pET28b(+) に組み込み、これを Rosetta2(DE3) 及び B834(DE3) に導入した株を用いた。精製タンパク質を濃縮し、ハンギングドロップ蒸気拡散法により 20 °C で結晶化を行った。約 5 日ほどで、1.0 mm 長の棒状結晶が得られた。X 線照射実験は SPring-8 の BL38B1、Photon Factory の BL1A にて行った。セレノメチオニン (Se-Met) 化タンパク質を用い、SAD 法により位相を決定した。また、ヒドラジド化合物との複合体の取得は、分子置換法で解が得られなかったため、Se-Met 置換結晶を用いたソーキングにより行った。位相決定、自動モデリングは Shelx または CRANK2 および ArpWarp を用い、最終的にそれぞれ 1.75 Å、2.2 Å 分解能で構造を得ることに成功した。

PC-I-09

Scutellaria laeteviolaceae 由来グルクロン酸転移酵素の結晶構造

○本郷貴教¹、小埜栄一郎²、福田庸太¹、井上豪¹、溝端栄一^{1,3}
(¹ 阪大院工、² サントリーグローバルイノベーション、³ JST さきがけ)

植物は環境への適応性を高めるため、様々な二次代謝物を産出し、その多くは配糖体化されて安定的に水溶性が高められている。この配糖体化のほとんどは、一群のUDP-糖依存型配糖体化酵素UGTによって触媒される。タツナミソウ由来フラボノイド7位グルクロン酸転移酵素*S1F7GAT*もこのUGTの一種であり、UDP-グルクロン酸を糖供与体としてグルクロン酸基を糖受容体であるスクテラレインに転移する反応を触媒する。これまで、グルクロン酸を選択的に転移するUGTの立体構造は明らかにされていない。また、*S1F7GAT*の糖供与体選択特性はヒトの薬物解毒を担うグルクロン酸転移酵素と共通している。そのため、*S1F7GAT*の結晶構造を明らかにできれば、グルクロン酸転移のメカニズム解明の一助となり、さらに、ヒト由来グルクロン酸転移酵素を理解する上でも役立つ。

我々は野生型または変異型の*S1F7GAT*と、UDP-グルクロン酸、UDP-グルコース、スクテラレインとの

種々の複合体の結晶構造を得ることに成功した。本発表では、野生型酵素の結晶構造から活性部位における認識残基や基質の配向の差を明らかにする。加えて、変異型*S1F7GAT*について解析した各種複合体構造と、活性測定の結果を統合して、本酵素の構造活性相関について議論する。

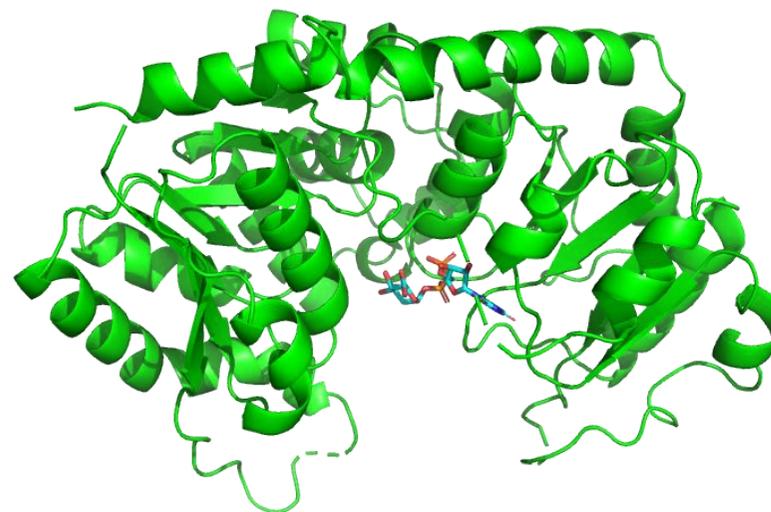


図1. *S1F7GAT* と UDP-グルクロン酸の複合体構造

PC-I-10

Rhodococcus erythropolis N771 株由来エンカプスリンの結晶構造解析

○櫻井菜摘¹・金丸宏輔¹・藤井基子¹・田村彰朗¹・福谷洋介¹・
野口恵一²・松村洋寿³・尾高雅文³・養王田正文¹
(農工大院工¹・農工大機器分²・秋田大院理工³)

エンカプスリンは単一のタンパク質が自己集合して形成する中空の球状ナノ構造体である。原核生物の 1-3.5 % 程度がエンカプスリンを有すると推定され、直径約 25 nm の 60 量体と約 37 nm の 180 量体の二種類の構造体に大きく分類されている。エンカプスリンの多くは過酸化物を分解するペルオキシダーゼを内包していることから、原核生物の生存に重要や役割を果たしていると考えられている。内包されるタンパク質はエンカプスリン遺伝子上流にコードされており、内包の際にはタンパク質の C 末端側に存在する 40 残基程度のアミノ酸配列がエンカプスリンの内壁の特定の部位により認識されると考えられているが、認識機構の詳細は不明である。本研究では内包タンパク質の取り込み機構を明らかにすることを目的として、放線菌 *Rhodococcus erythropolis* N771 株から当研究室で新たに獲得したエンカプスリンを用いてエンカプスリンの結晶構造解析を進めている。

大腸菌組換え体として発現、精製したエンカプスリン (264 アミノ酸残基) を用いて結晶化を行ったところ、これまでに格子定数の異なる三種類の結晶型が得られた。この中で六方晶に属する結晶について、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL-1A で X 線回折測定を行い、分解能 3.3 Å の回折データを収集した (空間群 *H32*, $a = b = 246.06$, $c = 561.52$ Å)。自己回転関数の計算を行った結果、60 サブユニットで構成されたエンカプスリンの特徴を示す 15 本の 2 回軸、10 本の 3 回軸、6 本の 5 回軸対称の存在が確認された。そこで、PHENIX software suite を用いて、60 量体の結晶構造が報告されている *Thermotoga maritima* 由来エンカプスリンのサブユニット構造をプローブに分子置換法により初期位相の決定を行った。非結晶学的対称を用いた平均化により位相改良を行った後、構造精密化を行い、現在のところ $R = 0.241$, $R_{\text{free}} = 0.255$ のモデルを得た。

PC-I-11

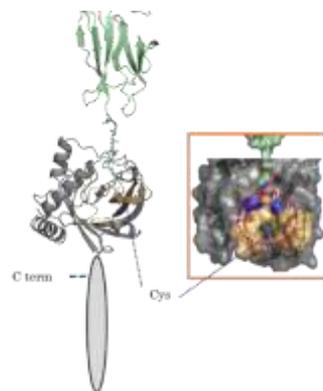
Streptococcus sanguinis が産生する SrtC の X 線結晶構造

○武部 克希¹, 中田 匡宣¹, 川端 重忠¹, 鈴木 守²

(¹ 阪大歯・² 阪大蛋白研)

Streptococcus sanguinis はグラム陽性レンサ球菌の一種であり、mitis 群に属する口腔常在菌である。*S. sanguinis* は他のレンサ球菌と比較して多様な細胞壁架橋型の表層タンパク質を産生する。口腔内においては、歯牙表面に早期に定着し、デンタルプラークの形成に寄与することが知られている。一方、本菌種は全身性疾患である感染性心内膜炎の病巣から高頻度で単離される。レンサ球菌の線毛は感染過程において重要な役割を果たすと考えられている。菌体表層の線毛特異的トランスペプチダーゼにより線毛サブユニットは連結され、最終的に細胞壁へ固定される。*S. sanguinis* の線毛は PiliA、PiliB、PiliC からなり、トランスペプチダーゼである SrtC は線毛の C 末端に位置する LPXTG 配列を認識し、これらのサブユニットを連結すると推察されている。本研究では、*S. sanguinis* の組換え SrtC の結晶構造解析を 2.30 Å の分解能で行った。 α ヘリックスリッチなドメインと β シートリッチな二

つのドメインから構成されており、線毛連結に必要な活性残基であるシステインは二つのドメイン間にあるポケット領域に存在した。他菌種のホモログの構造と比較した結果、3つのループに構造の差が認められた。さらに、線毛のサブユニットである PiliB の構造解析結果から明らかになった、LPXTG 配列の構造と SrtC の構造より、線毛連結時の SrtC の酵素反応のメカニズムを推定した。今後、変異実験により確認を行う。



PiliB の C 末端側に位置する LPXTG 配列と SrtC の活性ポケットにおける相互作用モデル

PC-I-12

プロテアソーム形成シャペロン Nas2 による Rpt サブユニットの HbYX モチーフ認識機構 ○田本和宏、藤岡美季彦、高木賢治、水島恒裕 (兵庫県大院理)

26S プロテアソームはユビキチン化タンパク質を認識・分解する酵素複合体であり、20S プロテアソームの両端に 19S 制御因子複合体(RP)が結合し構築される。また、RP は Rpt1-6、Rpn1,2,13 からなる基底部と蓋部から成る。本酵素複合体の形成には複数の専用シャペロンが必要であり、その一つである酵母 Nas2 は、RP 基底部を構成する Rpt ring の Rpt5 サブユニットに結合し、ring の正しい形成に寄与する。これまでの研究より Nas2 は N 末端(Nas2N)と C 末端(Nas2C)の両ドメインで Rpt5 の C 末端領域(Rpt5C) のそれぞれ異なる部位に相互作用することが示されている。さらに、我々は Nas2C が Rpt5C の疎水性チロシン X(HbYX)モチーフに結合することを立体構造から明らかにした。しかし Nas2 が 6 種類の Rpt サブユニットから選択的に Rpt5 に相互作用する分子機構は不明であった。

そこで本研究では、Nas2C による選択的認識機構の解明を目指し、Rpt5C の HbYX モチーフをそれぞれ

Rpt2、3 の HbYX に変換した変異体を用い相互作用解析を行った。その結果、Nas2C の結合親和性は HbYX の配列の違いにより異なり、HbYX モチーフの配列が特異的な認識に関与していることが明らかになった。また、同時に Nas2N による認識の重要性が示唆された。

Nas2 による Rpt5 の HbYX モチーフ認識機構解析のために行った変異体による相互作用解析では、Rpt5 の C 末端 Ala434 を Phe、Val など側鎖の大きい疎水性残基に変異させることで両者の結合が強くなることが明らかになった。そこで Nas2C の Ala434 を Phe に変異させた Rpt5C HbYX モチーフ A434F 変異体の結晶化を行い、変異により結合が強くなる分子機構を解析した。Nas2C-HbYX A434F 結晶は SPring-8 BL44XU によりデータ収集し、分解能 2.0 Å で構造を決定した。本研究により明らかにした。Nas2 の Rpt5 認識機構及び結合様式はプロテアソームの複合体形成機構の理解と共に、プロテアソーム阻害剤の開発に貢献するものである。

PC-I-13

L-glucose を基質とする *scyllo*-inositol dehydrogenase の 構造解析

○ 鈴木 麻佑¹、深野 和紘¹、小澤 国生¹、國分 将矢¹
竹野谷 美穂子²、伊藤 晋作²、佐々木 康幸²、中村 顕³、矢嶋 俊介²
(¹東農大院バイオ・²東農大生命バイオ・³筑波大生命環境)

L-グルコースは生命の主要なエネルギー源である D-グルコースの鏡像異性体である。L-グルコースは D-グルコースとは対照的に天然にはほとんど存在しないため、資化する生物はいないと考えられていた。しかし近年、L-グルコースを資化する微生物が複数単離され、その中の一つである *Paracoccus laevigluocosivorans* から、NAD⁺依存的に L-グルコースを酸化する活性を有する *scyllo*-inositol dehydrogenase (PI-sIDH) が発見された。生物が栄養源とすることが無いとされていた L-グルコースと反応することから、その反応の仕組みを解明することで、糖と酵素の反応における新たな知見が得られると考えられた。我々は、既に PI-sIDH と NAD⁺との複合体構造を報告している。今回は、NAD⁺と結合していない、apo 型の PI-sIDH の立体構造解析を行った。

P. laevigluocosivorans 株由来の *lgdA* 遺伝子に C 末端に 6xHis-tag をつけた遺伝子を pET21a(+) に組み込み、*Escherichia coli* BL21(DE3) に導入した株を用いた。精製タンパクを濃縮し、ハンギング・ドロップ蒸気拡散法により 20°C で結晶を得た。約 7 日で 0.7 mm 長の棒状結晶が得られた。X 線照射実験は Photon Factory の BL1A にておこなった。以前に得た NAD⁺との複合体結晶の空間群が $P2_12_12_1$ であったのに対し、今回、apo 型の空間群は $P2_1$ であった。Molrep を用いて分子置換法により初期構造の決定を行った。その後のモデリングおよび構造精密化には、ArpWarp, Refmac5, Coot を用い、最終的に 2.2 Å 分解能で構造を得ることに成功した。

PC-I-14

ユビキチンリガーゼ TRIM29 基質認識ドメインの X 線結晶構造解析

○松田拳¹, 高木賢治², 畠山鎮次³, 水島恒裕¹
(¹兵庫県大院生命理, ²阪大蛋白研, ³北大院医)

ユビキチン・プロテアソーム系は標的タンパク質のユビキチン化・分解により、多くの細胞内機能を制御するシステムである。TRIM ファミリーはユビキチン化修飾反応を行う酵素の 1 つであり、標的タンパク質の選択的認識を担う E3 ユビキチンリガーゼに属する。TRIM ファミリータンパク質は RING、B-Box、Coiled-coil の 3 種類のドメインから構成されており、ヒトでは約 70 種類の TRIM ファミリータンパク質が同定されているが、その機能や構造の理解は限定的なものである。近年ヒト悪性腫瘍に関連する発癌性ウイルスであるヒトヘルペスウイルスが気道上皮細胞において TRIM ファミリータンパク質の 1 つ TRIM29 を誘導し局所的に自然免疫活性化を抑えて DNA ウイルスの感染を持続させていることが報告された。このとき TRIM29 は Coiled-coil 領域で STING を認識し、ユビキチン化によるプロテアソーム分解を介して、インターフェロン β の発現を調節し DNA ウイルス感染における免疫応答の制御に関与している。また、TRIM29 は STING

以外に MSH2 や NEMO に対する相互作用も報告されており、さまざまな生命現象に関与しているが、その機能発現における分子機構の詳細は明らかになっていない。

本研究では TRIM29 による基質認識機構を解明するため、STING 認識部位として報告された TRIM29 の Coiled-coil 領域の結晶化、X 線結晶構造解析を行った。大腸菌発現系を用い精製した TRIM29 Coiled-coil 領域の結晶化を行い、大型放射光施設 SPring-8 の BL44XU にて分解能 2.8Å のデータを収集した。立体構造既知な TRIM ファミリーの TRIM5 α および TRIM69 の Coiled-coil 領域構造をモデルとして分子置換法を行ったが、構造決定には至らなかったことから、シーディングにより再現性を高めた結晶化条件を用い、セレノメチオニン置換体結晶による SAD 法を用いて位相決定を行なった。決定した TRIM29 Coiled-coil 領域の構造を構造既知な TRIM ファミリータンパク質と比較することにより、Coiled-coil 領域による基質認識機構を考察した。

PC-I-15

自己リン酸化機構の解明を目指した MAP2K6 自己会合体の結晶化

○中川雄介¹、宮園真吾²、木下誉富^{1,2}

(¹大阪府大生命,²大阪府大院理)

MAP2K6 は p38MAPK シグナル伝達経路の一端を担っている。この経路は炎症反応やアポトーシスに関与しており、炎症、免疫系疾患の創薬ターゲットとして注目されている。非リン酸化 MAP2K6 は細胞が外部刺激に応答すると、上流キナーゼ MAP3K3 によるリン酸化を介して活性化し、下流キナーゼ p38MAPK をリン酸化し、シグナル伝達を活性化する。また、MAP2K6 は MAP2K ファミリーの中で唯一自己リン酸化能を有する。これまでに非リン酸化 MAP2K6 は pH6.0 でモノマー、pH7.5 ではダイマーで存在することがわかっており、pH6.0 での不活性体のモノマー型の自己阻害構造が明らかにされている。pH7.5 で活性を持ち、さらにリン酸化体と非リン酸化体では複合体を形成しないことから、pH7.5 での非リン酸化体ダイマーを通じて自己活性化が進むと考える。本研究では自己リン酸化機構を解明するために、非リン酸化体 MAP2K6 の自己会合体について X 線結晶構造解析を目指す。

pET-22b(+)に His-tag を付加した MAP2K6 をコードする DNA を組み込んだプラスミドベクターを用いて大腸菌を形質転換し、タンパク質サンプルを発現させた。His タグを利用した Ni アフィニティークロマトグラフィおよび陽イオン交換クロマトグラフィにより非リン酸化 MAP2K6 高純度精製を行った。pH7.5 に調整した MAP2K6 溶液に AMP-PNP を加えて自己会合体サンプルを作製した。

結晶化条件の探索を CrystalScreen HT、Index HT、PEG/Ion HT、ProPlex、を用いて行ったところ、以下の 2 条件で微結晶を得た。① Index HT B5(1.26 M Sodium phosphate monobasic monohydrate, 0.14 M Potassium phosphate dibasic, pH 5.6)と② Index HT C7(0.8 M Potassium sodium tartrate tetrahydrate, 0.1 M Tris pH 8.5, 0.5% w/v PEGMME 5000)。これらについて結晶化条件の最適化を行った。

PC-I-16

ϵ -ポリリジン合成酵素のアデニル化ドメインの X 線結晶構造解析

○岡本貴樹¹、黒木裕香²、山中一也³、濱野吉十⁴、永野真吾⁵、日野智也⁵

(¹鳥大院持続社会創生・²鳥大工・³関西大化学生命工学・⁴福井県立大生物資源学・⁵鳥大院工)

放線菌 *Streptomyces albulus* は 2 次代謝産物としてアミノ酸のホモポリマーである ϵ -ポリリジンを合成する。 ϵ -ポリリジンは、L-Lys の ϵ アミノ基と α カルボキシル基がイソペプチド結合でつながった 25~35 量体からなる直鎖状のポリマーで、膜タンパク質であるポリリジン合成酵素 (Pls) が伸長反応を触媒する。Pls は、アデニル化ドメイン・チオール化ドメイン・縮合ドメイン・膜貫通ドメインで構成される非リボソーム型ペプチド合成酵素であり、これらが協奏的に機能することで ϵ -ポリリジン合成を行うが、Pls の基質特異性やポリマー伸長反応などに関する詳細なメカニズムは明らかになっていない。そこで我々は Pls の立体構造を決定し、Pls による ϵ -ポリリジン合成機構の全容解明を目指している。

本研究ではドメインごとの立体構造の解明を目指し、初めにアデニル化ドメイン (Pls-A) の立体構造の決定を行った。大腸菌発現系により得られた Pls-A を用

いて、基質である ATP と L-Lys との共結晶化を行ったところ、板状の単結晶が得られた。Native 結晶及び NaBr 置換した結晶を用いて SPring-8 BL32XU において回折実験を行い、それぞれデータセットを収集した。これらのデータセットに対して、MR-SAD 法による位相決定を試みた結果、Pls-A の結晶構造を 2.20 Å 分解能で決定することに成功した。Pls-A は N 末端と C 末端に存在する 2 つのサブドメインで構成されており (図 1)、そのサブドメイン間に L-Lys 及びアデニル基と思われる電子密度が確認された。現在、構造精密化を行っており、本発表では、より詳細なリガンドの結合様式について報告する。

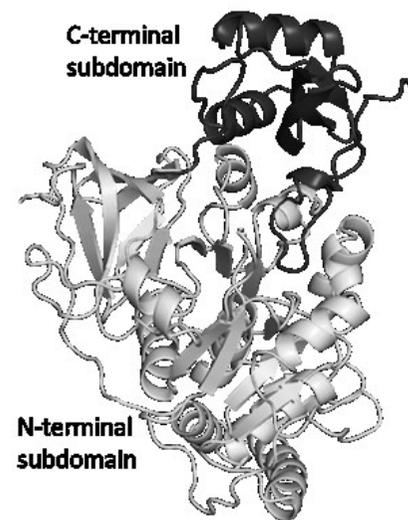


図 1. Pls-A の全体構造

PC-I-17

塩基性条件下における光化学系 II の X 線結晶構造解析

○安達麻柚帆¹、沈建仁^{1,2}、梅名泰史²

(1 岡山大院・自然科学、2 岡山大・異分野基礎研)

光合成で働く光化学系 II (PSII) は、光エネルギーから炭素固定に必要な電子を供給する役割を担っている。PSII は、17 個の膜貫通タンパク質、3 個の膜表在性タンパク質、大小様々な補欠分子群からなる分子量 35 万の膜タンパク質複合体が 2 量体を形成している。PS II の水分解反応中心には、4 つの Mn と 1 つの Ca から構成される Mn_4CaO_5 クラスタが触媒中心として存在し、5 つの S 状態遷移 (S1, S2, S3, S4, S0) を繰り返す反応サイクルにおいて、水分子を酸化分解して電子を取り出し、副産物としてプロトンと酸素分子を放出している。

一般にタンパク質による反応には最も効率よく機能する至適 pH があり、PS II の場合、pH6 付近と考えられている。電子スピン共鳴 (EPR) による先行研究^[1]から、酸性及び塩基性条件下では、次段階の S2 状態以降から遷移が低下することが示されていた。一方で、赤外振動分光 (FT-IR) による別の先行研究^[2]からは、塩基性条件下では、酸性ほど阻害されないことを示されており、

異なった見解が示されていた。

PS II に対する pH の影響の原因は、水分解で発生するプロトンの排出が阻害されるためであると考えられているが、阻害作用の理解には PS II 内部全体の詳細な立体構造が不可欠と思われる。本研究は、阻害機構に基づいて、PS II のプロトンの排出機構を解明するため、pH を変えた PS II の結晶構造解析を行った。

我々は、3 種混合緩衝液を使って抗凍結溶液の組成を変えずに pH を段階的に変化させることで、pH6 から pH9 の塩基性条件まで可変した PS II 結晶を調製し、2.0 Å 分解能で構造解析することができた。本年会では、塩基性条件における PS II 結晶の調製及び構造解析について議論を行う。

[1] G.Bernat, *et al*, **Biochemistry**, 2002

[2] H.Suzuki, *et al*, **Biochemistry**, 2005

PC-I-18

アナモックス細菌のラダラン脂質生合成における鍵酵素のラジカル SAM 酵素の結晶化

○末宗周憲¹, 上垣哲心¹, 日野智也², 高井 研³, 永野真吾²
(¹鳥大院持続社会創生・²鳥大院工・³海洋開発研究機構)

近年発見されたアナモックス細菌は、亜硝酸とアンモニアから3段階の反応で嫌氣的に分子状窒素を生産する。この反応において、NO等の毒性のある代謝中間体が生成されるが、ラダラン脂質が多く集積した稠密な膜で形成された細胞内区画に窒素代謝系を収めてその拡散を防いでいる。この脂質は他の天然物には見られない4員環が複数連結した梯子構造を持つ。この高度に歪んだ炭素骨格の構築は化学的に困難なためその生合成メカニズムが注目されているが、大部分が未解明である。Rattrayらは比較ゲノム解析などから、4Fe4Sの鉄-硫黄クラスターとS-アデノシルメチオニン(SAM)を補因子に持つラジカルSAM酵素(RSE)が多価不飽和脂肪酸を前駆体として、ラダラン脂質の梯子構造を構築する経路を提案した(図)。しかし、現在までにこれを証明する報告はされていない。そこで本研究ではRSEの立体構造に基づいた梯子構造の構築メカニズムの解明を目指す。本研

究対象のRSEが持つ鉄-硫黄クラスターは酸素によって崩壊するため、空気中で精製すると補因子を持たないアポ型酵素が得られる。これを用いた結晶化スクリーニングによって最大で4.5 Å分解能で回折斑点が確認できる結晶が得られた。しかし、結晶化の再現性が悪く、分解能も低かった。そこで、結晶性を向上させるため、補因子の鉄-硫黄クラスターが結合したホロ型酵素の結晶化に向けて再構成を行なった。その結果、電子常磁性共鳴(EPR)と紫外-可視吸収スペクトルから4Fe4Sの鉄-硫黄クラスターが正しく再構成されたことが明らかとなった。

本発表ではホロ型酵素の嫌気条件下での結晶化スクリーニングについても報告する。

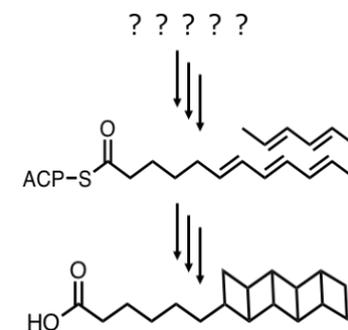


図 ラダラン脂質の推定生合成経路

PC-I-19

植物の新規鉄イオントランスポーター-VIT1の構造解析

加藤孝郁

(東大・理・生物学)

鉄イオンは全ての生物に必須な金属イオンであるが、過剰な鉄イオンは細胞に毒性を示すことも知られている。したがって、生物には厳密に制御された鉄ホメオスタシス機構が存在する。植物において、細胞小器官の液胞は鉄イオンの隔離・貯蔵を担っており、液胞内腔への輸送は鉄イオントランスポーター-VIT1が行っている。VIT1は植物の鉄ホメオスタシスに重要であるが、その立体構造は既知のトランスポーターと異なるため、詳細な分子機構は不明であった。今回、VIT1の立体構造をX線結晶構造解析で決定した(図1a)。VIT1は膜貫通ドメインと細胞質の金属結合ドメインから構成されている。膜貫通ドメインには親水性残基によって構成されたポケットが確認され、輸送基質を浸潤させた結晶構造から輸送経路であることが明らかになった(図1b)。さらに、金属結合ドメイン単独の結晶に複数種の金属イオンを浸潤させ、各金属イオンの peak と low-remote 波長を用いた回折実験を行った。その結果、金属結合ドメインに鉄イ

オンを含む幾つかの金属イオンが結合することを明らかにした。金属結合部位は中央の酸素原子と5つのグルタミン酸、1つのメチオニンによるユニークな配位構造である(図1c)。構造情報や機能解析を基に、VIT1が2つのドメインの協同で機能する輸送機構を明らかにした。

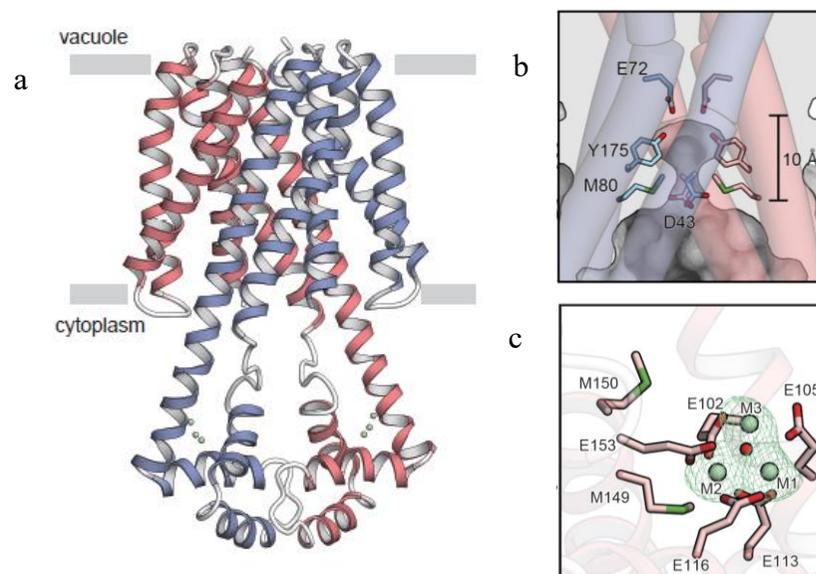


図1 VIT1の立体構造

PC-I-20

高分解能の結晶構造解析により解明された 還元起因する藍藻由来フェレドキシンの構造変化

○¹大西裕介, ¹田中秀明, ²奥村英夫, ²馬場清喜, ³河野能顕, ²熊坂崇, ¹栗栖源嗣
(¹阪大蛋白研・²JASRI・³理研)

植物型フェレドキシン (Fd) は [2Fe-2S] クラスターを持つ電子伝達蛋白質である。光化学系 I (PSI) から電子を受け取り、炭素同化を担う Fd-NADPレダクターゼ (FNR) や窒素同化において中心的な役割を果たすグルタミン酸合成酵素 (GOGAT) など様々な Fd 依存酵素に電子を伝達している。Fd と Fd 依存酵素間の解離会合は Fd の酸化還元によって駆動されており、その詳細な構造変化はネットワークとして機能するレドックス代謝反応の包括的理解に必須と考えられている。現在、シアノバクテリア由来の Fd において、1.1 Å 分解能で酸化還元前後の構造比較が為され、活性部位付近のペプチド結合のフリップが観測されたが、そのメカニズムの解明には至っていない。また先行研究にて数百 kGy の X 線の吸収により結晶中の酸化型 Fd が還元されることが示され、既知の酸化型 Fd の X 線構造は果たして真に酸化型なのかという疑惑も生まれた。その為、超高分解能結晶解析による詳細な構造変化の解明を試みるにあたり、X 線還元による構造への影響の精査が必須であると判断している。

そこで、今回我々は藍藻 *Thermosynechococcus elongatus* 由来の酸化型 Fd の結晶について、以下の3種類のデータセットを得た。1) X 線照射による結晶中のフェレドキシンの還元率が 40 % 未満となるよう X 線の強度を調節したデータセット (1.05 Å 分解能)、2) 結晶を還元剤溶液に浸した結晶から得た還元型 Fd のデータセット (1.10 Å 分解能)。さらに、3) X 線照射により還元した Fd 結晶に関しても 1.05 Å の分解能で結晶構造を得た。

その結果、還元剤に浸した結晶ではシアノバクテリアで見られた、クラスター付近のペプチド結合のフリップを含む主鎖のダイナミックな構造変化に加え、[2Fe-2S] クラスターのわずかな変位が見られた。そこで、還元剤および X 線還元による構造変化を、還元処理を行う前後の結晶から得られた構造因子の差を基に比較したところ、その変化の傾向は一致していた。このことから、酸化還元にとまなう電子伝達複合体の解離・会合についても、これまで以上に精密な構造変化に留意して議論する必要があることが判った。

PC-I-21

ヘリオバクテリアが持つタイプ 1 光合成反応中心の X線結晶構造解析

○^{1,2} 伏見 ころ, ¹ 仲庭 哲津子, ³ 武藤 梨沙, ^{1,2} 安田 亜矢, ⁴ 溝口 正, ⁴ 民秋 均,
⁵ 浅井 智広, ¹ 田中 秀明, ⁶ 伊藤 繁, ² 大岡 宏造, ¹ 栗栖 源嗣
(¹ 阪大蛋白研, ² 阪大院理, ³ 福岡大理, ⁴ 立命館大院生命, ⁵ 立命館大生命, ⁶ 名大院理)

光合成における電荷分離反応は膜タンパク質複合体である光合成反応中心 (RC) により駆動されている。末端電子受容体の違いによってタイプ 1 と 2 に区別され、非酸素発生型の緑色硫黄細菌やヘリオバクテリアの RC (Fe-S 型: タイプ 1) と紅色硫黄細菌の RC (キノン型: タイプ 2)、酸素発生型の高等植物やシアノバクテリアが持つ光化学系 I (タイプ 1) と光化学系 II (タイプ 2) の 4 種類に大別される。後者 3 種は高分解能の結晶構造が既に報告されていたが、ヘリオバクテリア由来タイプ 1RC (hRC) の結晶構造は最近まで報告がなかった。昨年、米国から報告された hRC の構造は結晶学的 2 回回転軸で関係づけられるホモダイマーで、その構造中にキノンは含まれていなかった。結晶構造が報告される以前から hRC にキノンを含むか否かは長らく議論の対象となっていた。我々は米国のグループとは独立に hRC の構造

解析を進め、ほぼ同時期に 3.2 Å 分解能で結晶構造を決定した。今回、キノンの有無を中心に我々の結晶構造を報告する。

ヘリオバクテリア由来 RC において異なる界面活性剤を用いた条件で 2 種類の結晶が得られ、SPring-8 での回折実験により、それぞれの空間群が $C2$ および $R32$ であることを確認した。両結晶の構造解析の結果、占有率は低いものの結晶構造中にキノンと思われる電子密度を確認することができた。また結晶を用いた色素解析の結果からも、両者共にダイマー中に 1 分子のキノンを含む事が確認できた。以上の結果より、hRC 中にも他の反応中心と同様にキノンが存在して機能している可能性が高い。本結果は hRC の分子内電子移動を議論する上で重要な構造的知見を与えるものである。

PC-I-22

Controlling Protein Crystallization through Lattice Ledge Induced Epitaxial Nucleation

Long Li¹, Jian Yu^{1,2}, Toyoyuki Ose^{1,2}, Min Yao^{1,2}

(¹Graduate School of Life Science, Hokkaido University, ²Faculty of Advanced Life Science, Hokkaido University)

Although more than one hundred thousand of protein structures were determined by x-ray crystallography, successfully getting proteins to crystallize still is the major rate-limiting step in the overall process. Nucleation-inducing materials have been widely investigated for controlling the nucleation of protein crystal, resulting to obtain high quality crystals. However, the searching for efficient and practical nucleants is still on-going.

The first report of controlling nucleation using mineral substrates as epitaxial nucleants for protein crystallization was published by McPherson and Shlichta in 1988s. This initiative has been pursued over the past three decades by employing a variety of nucleants. Among them minerals, horse and human hairs, thin films, charged surfaces, mesoporous materials, and carbon nanotubes have been used with varied success. Although there has been a considerable body of work aimed at understanding the interface between nucleant and protein crystal, this has generally not provided detailed information about the mechanism of protein crystal formation. Thus, it is still challenging in rationally designing efficient heterogeneous nucleants for controlling protein crystallization.

Here we report a crystalline material as a nucleant for preparing protein crystals, which enhance the nucleation rate and increase crystal quality. Nucleation-inducing properties of the nucleant were investigated on initial screening of 12 proteins (11kDa~110kDa), including one model protein of trypsin. We used high-speed atomic force microscopy (HS-AFM) to observe the nucleation in real-time. Cryo-transmission electron microscopy (cryo-TEM) also used for investigating the overall process of the nucleation.

Based on our results, we proposed a mechanism of the crystallization with crystalline materials, a lattice ledge induced epitaxial nucleation.

[1] McPherson, A; Shlichta, P. (1988). Science, 239, 385-387.

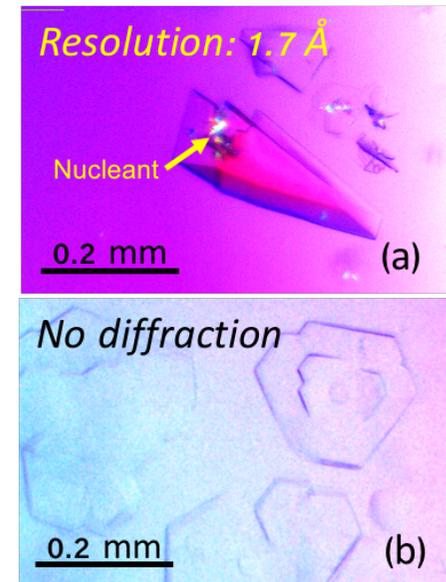


Fig. The crystallization of a protein with (a) and without (b) nucleant

PC-I-23

加圧による蛋白質水和サイトの探索

○森一也¹, 永江峰幸², 渡邊信久^{1,2}

(¹名大院工・²名大シンクロトロン)

X線結晶構造解析法によって得られた精密な構造情報は創薬に利用されており, これには水和水を含めた基質認識の情報が有用である. また酵素の触媒機構を理解する上でも活性サイトの水和水の構造情報は重要である.

これまでに我々は, 蛋白質結晶を高圧力下でX線結晶構造解析することで, 従来の手法では観測困難な分布率の低い水和水サイトが解析可能となることを見出している. 例えば金属プロテアーゼであるサーモライシンの結晶では, 常圧下で観測可能な水和水は180個であったが, 430 MPa下では210個まで増加した. さらに, 加圧によって活性サイトのZnイオンの配位構造が変化し, 基質ペプチドを求核攻撃する水分子が観測された(図1). 六方晶のユビキチン結晶では, 常圧下で観測可能な水和水は数個のみであったが, 600 MPa下では70個程度まで増加した. また, 水和構造の秩序化に伴いユビキチン結晶の分解能は顕著に向上した. $1/\sigma(I)=2$ を分解能の基準にとると常圧下での分解能は $3.0 \pm 0.3 \text{ \AA}$ であったが, 高圧力下では $2.1 \pm 0.3 \text{ \AA}$ であった. 当日は, RNase H結晶や立法晶のユビキチン結晶等, そ

の他の蛋白質試料の高圧結晶構造解析の結果も含めて発表する.

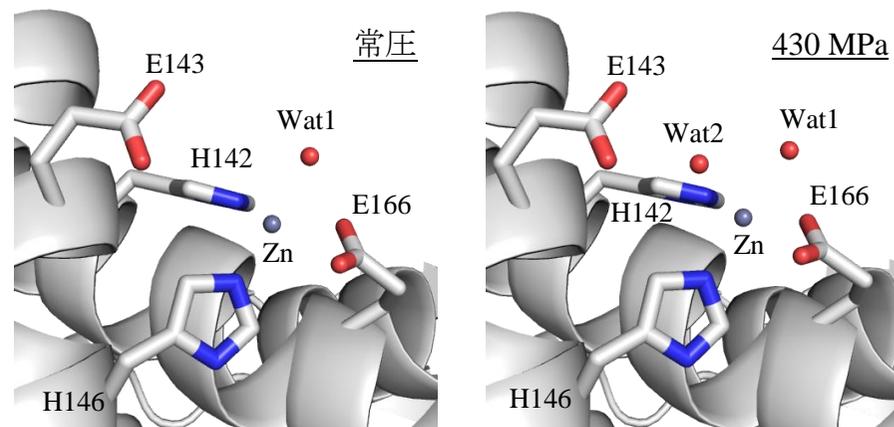


図1. サーモライシン活性サイトの構造.

(左) 常圧構造, (右) 430 MP構造. 加圧によって活性サイトのZnイオンの配位構造が変わり, 求核攻撃の水和水分子(Wat2)が観測された.

