

PA-II-01

4H-SiC 電力素子の順方向特性劣化による Shockley 型積層欠陥の形状と発生原因に関する空間群を用いた考察

○松畑洋文、関口隆史

(東京大学 総合研究機構、筑波大学 電子・物理工学専攻)

4H-SiC はワイドバンドギャップを持つ半導体として注目され、これを用いた低電力損失の素子が市場に登場している。

4H-SiC の pin ダイオードでは、順方向に電流を流していると電気抵抗が増加していく現象、順方向特性劣化の現象が観察されることがある。

pin ダイオードの低 n 層部に Si コア 60 度基底面部分転位が存在すると転位が電子正孔再結合サイトとして働き、なおかつ再結合のエネルギーによりこの転位が運動し Shockley 型積層欠陥が巨大に成長し、これが原因となって電気抵抗が増大することが知られている。

これらの巨大に成長した Shockley 型積層欠陥はいくつかの特徴的な形状を示している。これらの形状は、4H-SiC の空間群を用いて整理できることが今回分かった。4H-SiC は単位胞中に 4 つの基底面を持ち、それらはすべり面として働く。それらの 4 つのすべり面は 2 つの異なる

タイプのすべり面に分類することができる。積層欠陥がどのタイプのすべり面に載っているかを、形状より議論することができた。さらに積層欠陥の発生原因となった基底面転位の Burgers vector、転位線の向き、Si コア部分転位の出現、C コア部分転位の出現、などの間に明確な結晶学的ルールが存在していることが、今回の整理により分かった。

観察された積層欠陥の形状にこのルールを適応すると、積層欠陥がどのように成長し、積層欠陥の原因となった基底面転位があらかじめ素子のどの位置に存在していたかを考察することができた。発表ではこれらのルールの詳細について説明する。

これらの新しい知見は、順方向特性劣化のない電力素子構造の設計に大きく貢献した。

PA-II-02

複合アニオン APX系超伝導体の単結晶育成、ならびにその物性

○¹ 鬼頭聖、^{1,2} 岩切康祐、^{1,2} 西尾太一郎、^{1,3} 川島健司、¹ 石田茂之、
¹ 岡邦彦、¹ 藤久裕司、¹ 後藤義人、¹ 伊豫彰、¹ 荻野拓、¹ 永崎洋、¹ 吉田良行
(¹産総研、²東理大、³イムラ材料開発研究所)

PbFCl 型結晶構造をとる複合アニオン $AP_{2-x}X_x$ ($A=Zr, Hf, X=S, Se$) で表記される超伝導体群[1]は、P の二次元正方格子層と A-(P, X) の電荷供給フレーム層からなる層状的な積層構造(図 1)をとる。

これまでに A を Zr, X=P, Se とした $Zr(P, Se)_2$ 系において、Zr -(P, Se) フレーム層の (P, Se) 量変化に伴うキャリア制御により超伝導転移温度 T_c (onset) が ~ 6.3 K に達すること[1]、ならびに Zr 原子サイトへの非磁性希土類原子(Lu, Y)による部分置換に伴い、 T_c が更に向上(Lu 置換系: $T_c \sim 7.2$ K)する[2]ことが明らかにされている。

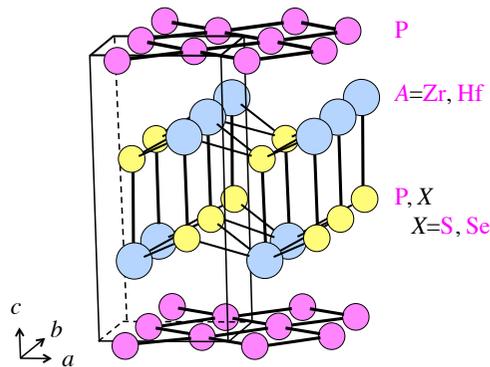


図 1. $AP_{2-x}X_x$ ($A=Zr, Hf, X=S, Se$) 系超伝導体の結晶構造.

今回、非磁性希土類原子で部分置換した $(Zr, Ln)(P, Se)_2$ 系 ($Ln=Y, Lu$) の高圧下での粒成長による単結晶育成に成功した。(図 2) [3] 講演当日は、育成した単結晶の超伝導特性を中心に述べる。

[1] H. Kitô *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 074713.

[2] K. Iwakiri *et al.* : J. Phys. Conf. Ser. 1054 (2018) 012002.

[3] H. Kitô *et al.* : J. Phys. Conf. Ser. 1054 (2018) 012003.

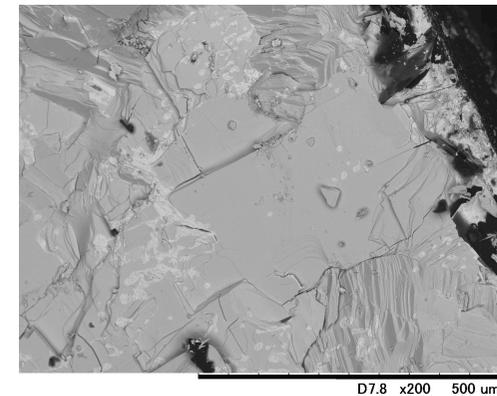


図 2. 育成した $(Zr, Lu)PSe$ 系単結晶.

PA-II-03

弾性 X 線回折による特定の電子からのシグナル抽出法

○坂倉輝俊、木村宏之
(東北大多元研)

弾性 X 線による回折は一般に結晶内の全電子からの双極子放射の重ね合わせとなる。従って、特定の電子からのシグナル抽出は不可能と思われがちである。しかしながら、特定の反射に注目してみればそうではない事が解る。計測の対象とする電子が位相を強めあっている場合に、他の電子が位相を弱め合っていれば、その電子からのシグナルは有意に含まれる。このような条件を満たす反射は強度が弱い。しかしながら、それらを高精度且つ高確度に計測すればそれが可能となる。本講演ではそのための具体的な方法論について説明する。

これを実現するには、統計誤差と系統誤差の排除が鍵となる。統計精度を高めるには、シグナルの強度を高める事が重要である。何故なら X 線の検出過程がポアソン分布に従うとすれば、計測される構造振幅 $F(hkl)$ の標準偏差は各種の補正項を無視した場合には 0.5 の固定値を取るからである。従って、高輝度光と

大きな結晶サイズが重要であるが、結晶サイズを大きくする事には限界があり、大きくし過ぎると吸収補正と消衰補正の精度の低下に繋がる。

また、弱い反射には多重散乱による系統的なノイズが載る。これを極限まで抑える必要もある。一般的な結晶構造解析のデータにおいては、多重散乱の効果は信頼度因子 $R(F^2)$ や $R(F)$ に対して 2% 程度未満の寄与しか示さない。これは強度の大きな反射に対しては、多重散乱は大きな寄与を示さないのが一般であるという事に因っている。しかしながら、強度の弱い反射においては深刻である。多重回折の合成振幅が、計測している逆格子点 hkl の構造因子由来の回折振幅 $F(hkl)$ の 2 倍を上回ると、それらが位相を強めあうか弱め合うかに関わらず、強度は常に過剰に観測される。この傾向を実測した例についても紹介し、多重散乱の回避および補正が、特定の電子からのシグナル抽出へと繋がる事を示す。

PA-II-04

新規酸フッ化物 $\text{Fe}_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$ の構造相転移

○河口彰吾¹, 下野聖矢², 河口沙織¹, 石井悠衣³, 石橋広記², 久保田佳基²
(¹JASRI・²阪府大院理・³阪府大院工)

複合アニオン化合物は特異な配位構造や結晶構造が得られるため、革新的機能・物理現象が出現する可能性が秘められている。最近報告された $A_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$ 酸フッ化物 ($A = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$) では、室温で対称中心を持たず、 Sb^{3+} イオンが孤立電子対を有している構造であることが報告され、¹ $A = \text{Co}$ においては低温下で特徴的な構造相転移を示すことが明らかになっている。

今回我々は、水熱反応法による新規酸フッ化物 $\text{Fe}_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$ の合成に成功し、精密結晶構造解析を行った。実験は SPring-8 の BL02B2 で高エネルギー X 線を使用した High- Q の回折データ ($d \geq 0.35 \text{ \AA}$) を 30 K ~ 400 K までの温度領域で収集した。また、室温での XAFS 測定、高圧下 X 線回折実験も行った。

室温での結晶構造は $A_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$ で報告されている結晶構造と考えられたが、図に示すとおり温度減少に伴い約 180 ~ 130 K の領域で、 $A_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$ 系では観測されていない多段の構造相転移 (Cubic → Tetragonal → Trigonal) を観測した。さらに、Tetragonal 相において超格子反射が出現し、その超構造は c 軸方向に変調ベクトルをもつインコメンシユレートな構造だと考えられた。結晶構造解析の結果、

$\text{Fe}[\text{O}_2\text{F}_4]$ 八面体において特徴的な熱振動も観測されるとともに、低温でそれら八面体が大きく歪んでいることが明らかとなった。また、高圧下においては約 3GPa 以上で、それらの結晶構造とは異なった新しい構造相が出現することも見出した。当日は、MEM/Rietveld 法による結晶構造解析の結果とそれら構造相転移について報告する。

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

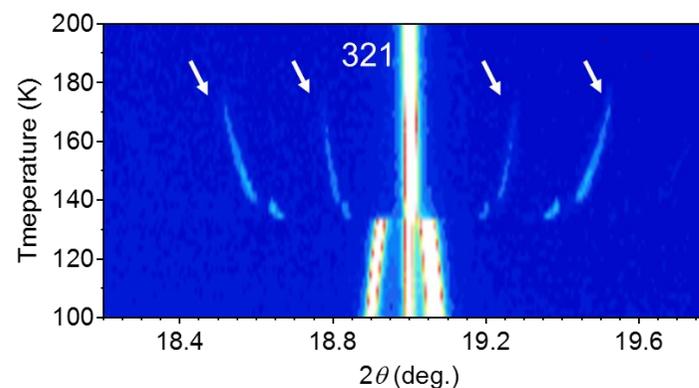


図. 放射光粉末回折データの温度依存性, 矢印は超格子反射を示す.

PA-II-05

iMATERIA における電池その場測定の様況に関して

○ 石垣徹・星川晃範・松川 健・小貫祐介

(¹茨城大フロンティア)

茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)は、高付加価値材料の創成を実現することを目指し、中性子の産業利用を促進するために、J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)に設置された汎用型中性子回折装置である。粉末構造回折装置を基本としているが、広い d-range での回折データの測定が可能であり、小角散乱や集合組織解析も可能な装置である。MLF 中性子源の BL20 に設置されており、背面バンクで、 $0.18 \sim 5.0 \text{ \AA}$ の領域で、 $\Delta d/d \sim 0.16 \%$ を実現している。

エネルギー材料においては、中性子の軽元素感受性の高さから、リチウム電池材料を始めとする材料に対して、iMATERIA を始めとして中性子回折が広く利用されてきた。J-PARC の出力上昇に伴い、短時間測定が実現してきたことにより、これまで難しかった、動作中その場測定が可能になりつつある。そのようなその場測定機器の様況や測定例について報告を実施する予定である。

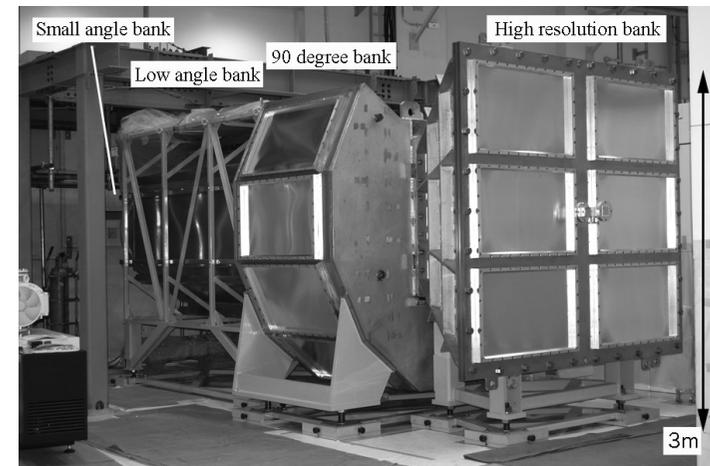


図1 茨城県材料構造解析装置

PA-II-06

MnTe₂、MnSe₂、MnS₂の精密構造解析と黄鉄鉱型化合物の化学結合性

○吉朝 朗¹・徳田 誠¹・本宮 秀朋¹・鳥羽瀬翼¹・

中塚晃彦²・有馬 寛³・杉山和正³

(¹熊本大院先端科学・²山口大院理工・³東北大金研)

The crystal structures of MnTe₂ [*a*= 6.9513(1) Å; *u*= 0.38554(2); space group *Pa*3̄; *Z*=4], MnSe₂ [*a*= 6.4275(2) Å; *u*= 0.39358(2)], MnS₂ [*a*= 6.1013(1) Å; *u*= 0.40105(4) from Osorezan, Aomori] and FeS₂ [*a*= 5.4190(1)Å; *u*= 0.38484(5) from Kawarakoba, Nagasaki] have been analyzed by the single- crystal X-ray diffraction and refined yielding the R1 values of 0.0113, 0.0160, 0.0189 and 0.0181 using 354, 278, 318 and 165 unique reflections with *F*_o>2σ(*F*_o), respectively. There were no evidences of lower space group symmetry. The mean square displacement *U*₁₁ for S (0.00896(19) Å²) is smaller than that for Mn (0.0112(2) Å²) in MnS₂. Thermal vibration characteristics for the manganese system are significantly different from the tendency in FeS₂ pyrite. The S–S distance of 2.0914(8) Å in MnS₂ is significantly shorter than that of 2.1618(9) Å in FeS₂. The estimated Debye characteristic temperatures, Θ_D= 229 K (Mn) and 176 K (Te) in MnTe₂, Θ_D = 244 K (Mn) and 233 K (Se) in MnSe₂ and Θ_D = 263 K (Mn) and 384 K (S) in MnS₂ increase from Te to S. The 15th group (pnictogen) and 16th group (chalcogen) elements in same period (S:P, Se:As and

Te:Sb) take similar X–X values in pyrite structures (Fig. 1). The anion-anion distances tend to shrink when the cation-anion distances extend.

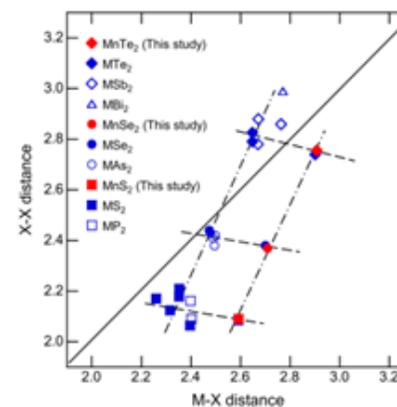


Figure 1. M-X (Å) versus X-X distances (Å) in the MX₂ pyrite-type compounds (M: metal ions, X: S, Se, Te, P, As, Sb, Bi).

Keywords: structures of MnS₂, pyrite-type
yoshiasa@kumamoto-u.ac.jp

PA-II-07

アナタース相 TiO₂における self-trapped exciton (STE) の観測

重田将*、○奥寺浩樹#

(金沢大院自然システム・#金沢大地球社会基盤)

アナタースは TiO₂ の多形の一つである。そのバンドギャップエネルギー (3.2eV) は O₂ を O₂⁻ に還元するのに要するエネルギー (3.13eV) に非常に近く、それ故紫外線照射による光触媒活性は同組成で最も高い。励起された電子の緩和速度は極めて速いとされているが、Tang ら [1] はフェルミ面より上に電子が滞留する self-trapped exciton (STE) を、Sekiya ら [2] は励起された電子が一旦 STE 状態を経由する二段階の緩和をそれぞれ提唱している。Ito ら [3] は紫外線により励起された電子の分布が Ti *t2g d_{xy}* 軌道と一致することを報告したが、それが STE であるか否か、つまり照射を終えた後にも電子がその軌道に滞留するか否かは検証していない。

横浜国立大学の関谷教授よりご提供頂いた合成単結晶試料を用いて上記を検証した。球形 ($d = 100 \mu\text{m}$) に成形した試料を用い、以下の順に単結晶 X 線回折強度測定を実施した (リガク AFC5S, Mo-K α)。1 : 暗黒、

2 : 背面から紫外線 ($\lambda = 253.6\text{nm}$, 4.9eV) を照射、3 ~ 8 : 暗黒 (照射終了直後から 24h 毎)、9 : 紫外線を照射。それぞれの測定は 24 時間以内に完了している。二つの ρ_{obs} 図の差を取ることで電子密度分布の変化を検出した。紫外線照射前と比較して照射中には Ti *t2g d_{xy}* 軌道にあたる位置に電子密度が観測され、この密度は紫外線照射終了後四日間継続して検出された。FLAPW 計算結果 [2] によれば Ti *t2g d_{xy}* 軌道は酸素の軌道と混成しておらず孤立電子対のように振る舞うことが期待できる。つまり励起された電子は一旦 Ti *t2g d_{xy}* 軌道を経由して緩和するが、この軌道を占める電子は STE 状態を取り、この状態は四日程度持続する。

[1] Tang, H., Levy, F., Berger, H. & Schmid, P. E. (1995). *Phys. Rev. B* **52**, 7771-7774.

[2] Sekiya, T., Ichimura, K., Igarashi, M. & Kurita, S. (2000). *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 1237-1242.

[3] Ito, K. & Okudera, H. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, C531.

* 現所属 : (株) 不二越

PA-II-08

パルス中性子回折を用いたバルクセラミックスの力学特性評価

○川崎卓郎、ステファヌス ハルヨ、相澤一也
(JAEA J-PARC)

J-PARC 物質・生命科学実験施設 BL19 に設置された工学材料回折装置「匠」では、パルス中性子回折を用いて各種工学材料の力学特性評価を行っている。材料に力学的・熱的負荷を与えつつ回折ピーク的位置や強度の変化を観測することで、負荷に対する格子ひずみ・集合組織・相分率など、力学特性に関わる構造特性の変化を捉えることができる。また、構造物の部位ごとの回折ピーク位置等の差異を測定すれば、製造過程や実用機器としての使用によって付加された残留応力等の分布を得ることができる。

中性子回折によるこのような評価手法は結晶性の材料であれば様々な材料に適用可能であるが、これまでは鉄鋼をはじめとした金属構造材料が主たる対象とされてきた。酸化物を主成分とした工業用セラミックス材料の評価には、鉄鋼等の金属材料と比べると一般的により高いビーム強度や分解能が必要とされるが、最近の J-PARC の出力向上を受け、十分に実施可能な状態にある。

そこで、我々は金属材料評価で確立された手法を活用し、パルス中性子回折を用いた力学特性評価法のセラミックス材料への展開に取り組んでいる。本発表では、強誘電体セラミックスで構成された実用の圧電アクチュエータや、構造用セラミックス材料として広く用いられているイットリア部分安定化ジルコニアの圧縮試験中その場中性子回折測定の結果について報告する。

PA-II-09

Tb₂(MoO₄)₃ のマルチフェロイック (中性子回折実験から)

○鹿内文仁, Lee Sang Hyun^A, 萩原雅人^A, 鳥居周輝^A, 神山崇^A
(無所属, ^AKEK)

J-PARC BL08 高分解能中性子粉末回折装置 Super-
HRPD で Tb₂(MoO₄)₃ (TMO) の 13~300 K の回折実験を行
った. 期待された磁気反射(や散漫散乱)は 13 K では観測
されなかった. そこで全バンクのデータを使用して精密
構造解析を行った. 解析には Z-Rietveld, 作図には
VESTA を用いた. 主要な原子間距離 Tb-Tb, Tb-O, Mo-O,
O-O に有意な温度変化が無い一方で MoO₄ の回転角は
order parameter の様な温度変化を示す. 回転の主軸は,
Mo1 は *a* と *c*, Mo2 は *b* と *c* で Mo3 は大きな変化が無か
った[図 1(a)]. 正負の電荷重心間距離(1.863 Å)は温度変
化せず自発分極の実験結果とは対照的である[図 1(b)].
以上から 1. Order parameter はゾーン境界の MoO₄ の回転
モードである. 2. MoO₄ は *T_C* で不連続に回転変位し初期
分極を形成する. 3. 初期分極は温度変化しない. 4. 従っ
て, 原子変位とは別の分極の origin が必要である. と結
論される. 非弾性散乱実験では磁気モーメントが温度低
下と共に結晶場の方向に集約される様子が観測された

一方で磁気回折が得られない事は 13 K で空間的秩序が
未形成である事を示す. 結晶構造から結晶場の強さと方
向を求めた. 強さは Tb1: 248.8, Tb2: 258.1 MV/cm と非常
に強い. 方向はキャントし捻れた方向で 13~300 K で 4
度ほど動く[図 1(c)]. *T_C* 以上では *m* 面上にあるので *T_C* で
の変化が最も大きいと予想される. 結晶場ベクトルは極
性ベクトルである.

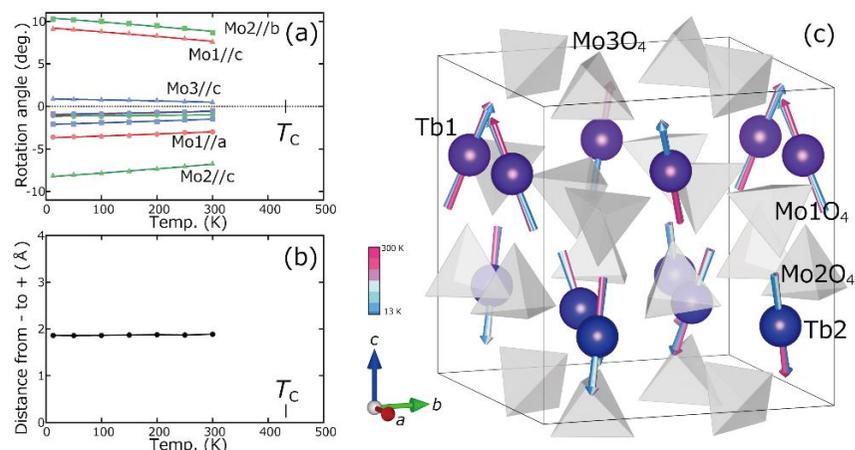


図 1. TMO の (a) MoO₄ の回転角 (b)電荷重心間距離 (c)結晶場の方向

PA-II-10

Tb₂(MoO₄)₃ のマルチフェロイック (中性子非弾性散乱実験から)

○鹿内文仁, 羽合孝文^A, 横尾哲也^A, 伊藤晋一^A
(無所属, ^AKEK)

Tb₂(MoO₄)₃ (TMO)のマルチフェロイックに結晶場が深く関与してる事を報告してきた. 結晶場準位を明らかにすべく J-PARC BL12 高分解能チョッパー分光器 HRC で中性子非弾性散乱(INS)スペクトルを 3~300K まで測定した. この温度領域に相転移はなく全てマルチフェロイック相である. 図 1 は $E_i=26.3\text{meV}$ の INS スペクトルである. 3K において 5, 7meV 付近に nondispersive な結晶場準位が観測された. これらは温度上昇と共に次第にぼやけ, 代わりに磁気準弾性散乱が現れる. マルチ E_i 測定で同時測定したより高分解能の $E_i=8\text{meV}$ のデータで解析すると, 準弾性散乱は低温に向かって幅が狭くなり強度が増大する. この結果は高温でランダムに動いていた Tb³⁺の磁気モーメントが温度低下と共に結晶場の方向に集約されていく様子を示している. 測定結果に含まれないが, 高温 432K の強誘電性相転移温度でこの準弾性散乱は消失し, 極低温 0.45K の反強磁性相転移温度以下で磁気モーメントがオーダーすると予想される. また, 3K

ではマルチ E_i 測定により 3 回のロングランで計 8 種類もの E_i での測定ができた. 16 の励起準位が得られ, このうち 0, 3.52, 5.23, 7.12, 9.00, 10.34, 18.7, 25.3meV を q 依存性から結晶場準位とアサインした. これまで報告した 2J 次までの結晶場ハミルトニアンを用いて結晶場パラメータを求めた. 1meV 以下に今回測定出来なかった準位がもう一つあると予想される.

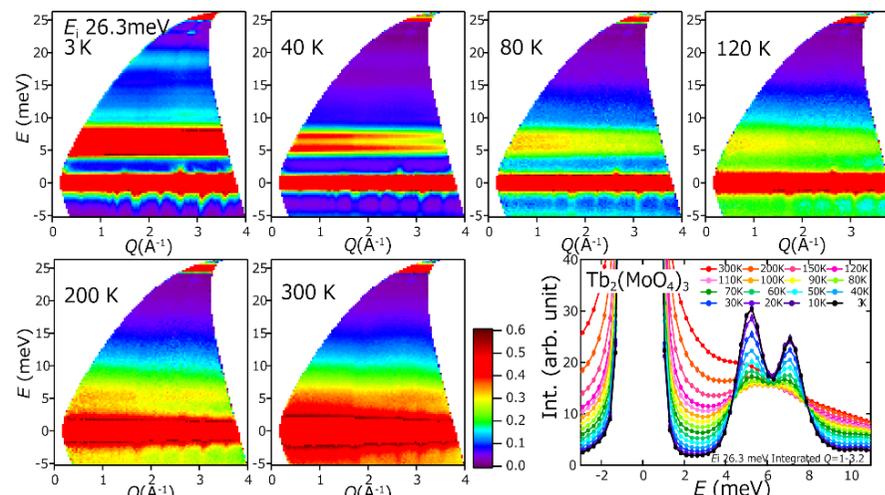


図 1. TMO の中性子非弾性散乱スペクトル.

PA-II-11

Tb₂(MoO₄)₃ のマルチフェロイック (物性計算から)

○鹿内文仁
(無所属)

$L \cdot S$ 相互作用で分裂した Tb³⁺の基底状態 7F_6 は磁場下で $2J+1=13$ 個の準位に分裂する (Zeeman 効果). 電場下では J 整数で $J+1$ (半整数: $J+1/2$) 個の準位に分裂し $E_i=[a+b\{M_J^2-1/3J(J+1)\}]E^2 (|\pm M_J\rangle$ で縮退) と電場の 2 乗に比例する (2 次 Stark 効果). 以前 z 方向に一樣な電場の対称性を $C_{\infty v}$ とし H_{CF} 同様の導出をした. $C_{\infty v}$ の回転群は J 整数で $J+1$ 個の $A+E_1+\dots+E_J$, 半整数で $J+1/2$ 個の $E_{1/2}+\dots+E_J$ 表現に簡約され, O_k^0 が不変である. 最低次は $O_2^0 = 3J_z^2 - J^2$ で固有状態は $|\pm M_J\rangle$ (A 表現は $|0\rangle$) と Stark 効果を良く説明する. 磁場 H で分極 P を生じる, 又は電場 E で磁化 M を生じる現象が (1 次) ME 効果であるが, 同一の自由エネルギー F に対して $M=-\partial F/\partial H, P=-\partial F/\partial E$ が定義される 2 次 ME 効果が知られている. 分配関数 Z に $2J+1$ 個の準位を代入し $F=-N_A k_B T \ln Z$ とすると P は磁性原子のエネルギー準位の電場変化 $\partial E_i/\partial E$ に帰着する. この P は原子変位も磁気構造も必要としない事から TMO の実験結果を説明すると期待される. そこで, Satrk 効果のハミル

トニアンを $+g'_j \mu'_E O_2^0 E$ とし, これまで同様 Weiss の分子場を加え $+g'_j \mu'_E O_2^0 (E + \xi P_A + \zeta P_B)$ とした. H_{CF} と P_{ba2} の対称性を満たす磁氣的分子場を加え, セルフコンシステントに M, P を求め同時に磁化率, 比熱等を求めた. TMO の $T_N=0.45K$ の反強磁性相転移はほぼ再現できたが, 現状分極の小さくなる温度はおよそ 80 K で $T_C=432K$ には程遠い. しかしながら, T_N 以上でも P は十分大きく滑らかに温度変化する. 現在, T_C の上昇を困難にする根本原因を突き止めてプログラムを改良中である. 尚, 分極の小さくなる温度にも比熱の異常はあるが幅も広く連続であるため (厳密には) 相転移ではない. 詳細は当日発表する.

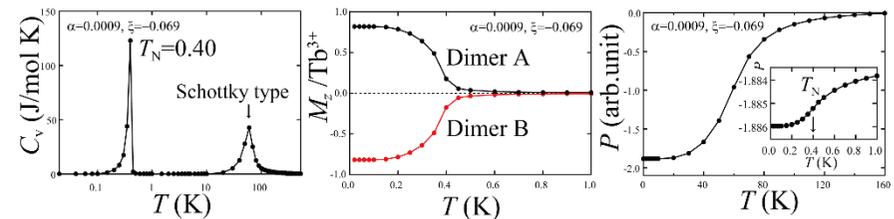


図 1. 比熱, 磁化, 分極の計算結果.

PA-II-12

キラリティを加えた Modular Origami と知的玩具で作る 3次元構造物

八十嶋裕・〇八十嶋章雄 (SSDS Symmetric)

従来の「そのべ式ユニット折り紙」では、基本となる立体は、角錐面正 4 面体（立方体と一致）・8 面体、20 面体などの、対称性の高い閉じた立体であった。それらを構成するユニットと呼ばれる構成単位は中央部の正方形の谷折り線について、右上がり右下がりの対称性の区別は特に意識されず、どちらでも一種類で作成されていた。そこに、キラリティの概念を導入し、右上がり、右下がりをキラルな関係として識別して、交互に使うなど 2 種類のユニットを使うことを前提とした。このことによって、そのべ式ユニット折り紙は、パイプとして直線的に延長したり、3~6 角形を基本とするジョイントを設定するなど、格段に自由度の高い造形方法となった。

そのべ式ユニット折り紙は I-gami (アイガミ) という知的玩具としてもその数理が応用されている。アイガミにある 5 種類のパーツのうちのイチガミがそれである。アイガミはプラスチック製であるため、紙で作る場合と比較して剛性が高く、サイズの大きい物を制

作することができる。またユニット制作に関する時間コストを減らすことができる。

5 角形・6 角形のパーツもあり図 1 のような造形も可能である。正 6 角形 4 枚で切頂 4 面体を作り、これを接合して二十・十二面体に近い形（接合部よりはみ出している部分を切り落とせば二十・十二面体になる。）を制作し、これを 2 個連結した。パーツは正 6 角形とスナップパーツだけなので自作可能である。

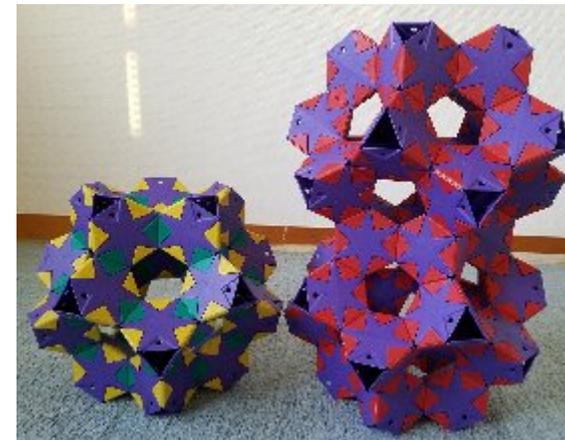


図 1. I-gami で作成した二十・十二面体連結模型

PB-II-01

脱水・水和転移による結晶相ホトクロミズムのその場制御

○杉山 晴紀

(慶応義塾大学 自然科学研究教育センター)

サリチリデンアニリン (SA) 誘導体は、ホトクロミック有機化合物の一つであり、結晶相で紫外光照射による黄色から赤色への色変化を示す。この物性と結晶構造には興味深い相関があり、分子内の芳香環間の二面角が大きい、すなわちねじれ型の SA 分子のみがホトクロミズムを発現する。この特徴から、結晶内の分子配座を任意に操作することで、ホトクロミズム発現を制御することが可能である。本研究では、SA が水和物結晶を作ること注目し、その脱水和転移による結晶構造および分子内二面角の変化と、ホトクロミズム発現について調査を行った。

SA と 4-アセトアミドピリジンからなる共結晶 1 水和物 (1H) は、結晶相においてホトクロミズムを示さないが、1H を 40°C で加熱して調製される無水和物 (1A) は、黄色から赤色へのホトクロミズムを示した。単結晶 X 線構造解析から、脱水和転移前後で SA の二面角は 27° (1H) から 49° (1A) に変化していた (図 1)。つまり、脱水和

転移により結晶構造が変化し、SA 分子の二面角が大きくなったために、ホトクロミズムを発現したと説明できる。

さらに 1A は高湿度条件下で 1H へと水和転移し、その結晶構造の変化に伴ってホトクロミズム発現は失われた。したがって、本研究で取り扱った SA 共結晶は、可逆的な脱水・水和転移による、動的な分子配座の変化から、ホトクロミック発現をその場制御できることが明らかになった。

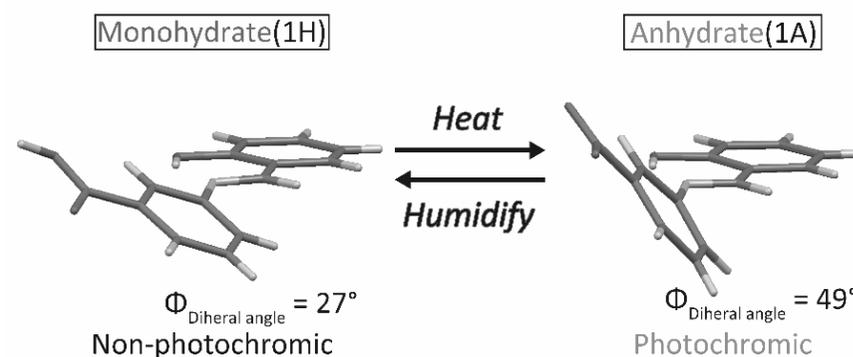


図 1. 1H と 1A の脱水・水和転移と SA 分子の配座変化

PB-II-02

アゾ部位を有するアキラル分子のキラル結晶化

○八木 汐海・原口知之・秋津貴城
(東理大理)

近年高分子膜中で外場により配向制御した異方性コロイド粒子等の偏光蛍光やブラッグ反射の報告例がある[1,2]。我々は単結晶では実現できない分子配向を誘起する目的で、高分子膜中のフォトクロミックなアゾ色素や金属錯体の複合材料に、対称要素の元とすべく直線/円偏光・光渦・赤外自由電子レーザーの照射を行い、分子配向やキラリティー発現を評価してきた。同時に構成要素や比較対象となるアゾ部位を含むシッフ塩基やその金属錯体の結晶構造も報告してきた[3]。今回、キラルな空間群を有し、アゾ部位を含むアキラル分子 $C_{16}H_{16}N_4$ (**Me-Azo**)の結晶構造から特徴を議論する[4]。

常法に従い合成・同定した **Me-Azo** を、Bruker APEXII(Mo $K\alpha$)で測定、SAINT (SHELXS97, SHELXTL)で構造解析した。Monoclinic, $P2_1$, $Z=2$, $a=11.052(8)$, $b=4.565(4)$, $c=13.541(10)$ Å, $\beta=97.997(11)^\circ$, $V=676.5(9)$ Å³, $R_1=0.0674$, $S=1.010$ であった。**Me-Azo**のピラゾール五員環の N3-H3n(...N4)は分子間水素結合を形成し、結晶中で

2回らせん軸を持つキラル結晶となった(図)。高分子膜中での分子配向等については、当日報告する。

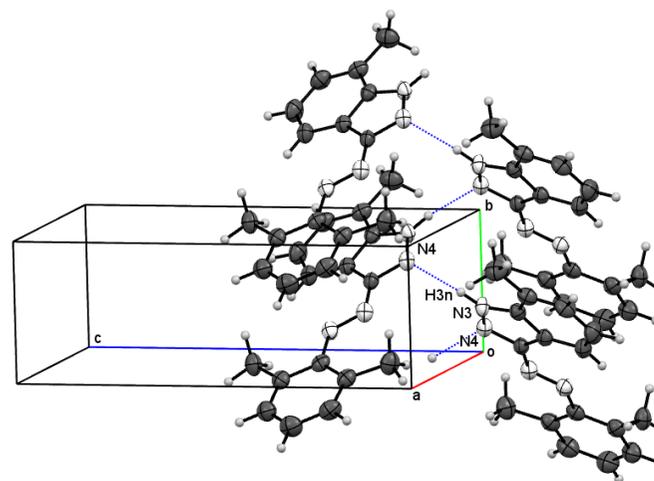


図 N3-H3n...N4 分子間水素結合

- [1] E. Beaudoin *et al.*, *Chem. Commun.*, **51**, 4051 (2015).
- [2] C. Tsuboi *et al.*, *Cryst. Growth. Des.*, **16**, 2810 (2016).
- [3] R. Moriwaki, T. Akitsu *Acta Cryst.*, **E71**, o886 (2015).
- [4] S. Yagi, T. Haraguchi, T. Akitsu, *Acta Cryst. E*, in press.

PB-II-03

2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンズイミダゾール新規多形結晶における温度誘起分子内プロトン移動

○大原高志、中尾朗子、宗像孝司、茂吉武人、鬼柳亮嗣、
花島隆泰、細谷孝明、原嘉昭
(原子力機構、CROSS、茨城大、茨城高専)

分子内 OH...N 水素結合を持つ 2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンズイミダゾール(HPBI)誘導体は、光照射によって enol 型から keto 型への励起状態プロトン移動(ESIPT)を伴う発光を示す代表的な分子である。一方、結晶状態では 2 種類の多形が確認され、その一方(α 型多形)では蛍光励起スペクトルが大きな温度依存性を持つことから、温度変化に誘起される分子内プロトン移動が示唆されてきた [1]。今回、我々は α 型多形の再結晶条件で同一バッチ中に析出する HPBI の新規多形結晶(γ 型多形)を発見し、蛍光励起スペクトル中で温度依存性を示すピークがこの γ 型多形由来であることを見出した。

γ 型多形は室温では $a=18.30\text{\AA}$, $b=4.82\text{\AA}$, $c=12.04\text{\AA}$ の直方晶系で、薄黄色の板状結晶である。温度変化に伴う分子内プロトン移動の有無を確認するため、J-PARC MLF の単結晶回折計 SENJU を用いて 90K と 298K で単結晶

中性子構造解析を行った。その結果、90K では keto 型のプロトン由来の原子核散乱長密度は観測されなかったのに対し、298K では keto 型のプロトン由来と思われる原子核散乱長密度が観測された。一方、 α 型多形についても 4K と 298K で単結晶中性子構造解析を行ったが、keto 型のプロトン由来の密度は観測されなかった。

α 型および γ 型多形のいずれでも、HPBI 分子の OH は隣接する分子の NH と分子間 NH...O 水素結合を形成するが、それらの構造から γ 型では α 型に比べてより強い分子間 NH...O 水素結合を形成していると考えられる。この分子間水素結合が enol 型と keto 型の間の障壁低下に寄与することで温度変化によるプロトン移動が可能になったと考えられる。

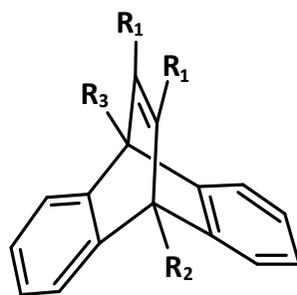
[1] H. Konoshima, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 16448.

PB-II-04

橋頭二置換ジベンゾバレレンの結晶相フォトクロミズム：着色と置換基と立体配座

○細谷孝明, 中村裕樹, 青木慶介, 弓野翔瑛
(茨城大院理工)

橋頭二置換ジベンゾバレレン(右図, DBB)誘導体は溶液中でジ- π -メタン転位(DPM)、トリ- π -メタン転位(TPM)、Norrish Type II(NT2)等、多彩な光反応が並行して起こり、その反応選択性は主に橋頭部置換基 R_2 , R_3 の性質に依存することが知られている^[1]。一方、固相中では立体的な束縛から特異的に起こることが期待され、特に橋頭部が Me 基と COMe 基の **1a**、Me 基 2 つの **1b** がそれぞれ淡黄色⇄緑色、淡黄色⇄赤色のフォトクロミズムを起こし、前者の機構は ESR の結果から NT2 と考察されている^[2]。そこで我々は、**1a**, **1b** および **1b** と架橋部 R_1 が異なる **1c** の単結晶を光反応させ、X 線回折により着色状態の構造の直接観察を行い、**1a** が TPM 中間体、**1b**, **1c** が NT2 中間体を生じることを明らかにした^[3]。ただ、**1a** については副反応の可能性もあり、機構が TPM であると同定できていない。本研究では、橋頭部に COMe 基の様な電子求引基を有する場合に TPM が起こって緑色に、Me 基の様な電子供与基の場合に NT2 が起こって赤色になるとの仮定の下、様々な DBB 誘導体における結晶相光反応の X 線によるその場観察を試みた。その結果、橋頭部



(DBB 誘導体 **1**)

が両方 Me 基の誘導体は赤色に変化して NT2 中間体ビラジカル構造が観察され(**1d** は未観測)、COMe 基を含むものは緑/青に変化して TPM 中間体ビラジカル構造が観察された(**1g** は DPM)。緑となる **1a** と青となる **1e**, **1f** では、**1a** の COMe 基の Me が架橋部側を向いているのに対し、**1e**, **1f** がそれとは反対向きと異なる立体配座であるほか、光照射に伴う結晶性劣化は見られず、構造変化の大きな副反応が起きていないと考えられる。また、**1f** と **1g** は同じ橋頭部にも関わらず異なる反応を示したのは、架橋部の性質よりも反応に伴う分子の動きを許容する空間の違いが現れたものと考えられる。

	R_2 / R_3	R_1	着色	着色体構造
1a	Me / COMe	COPh	緑	TPM 中間体ビラジカル
1b	Me / Me	COPh	赤	NT2 中間体ビラジカル
1c	Me / Me	COOMe	赤	NT2 中間体ビラジカル
1d	Me / Me	COOEt	赤	未確認
1e	H / COMe	COOMe	青	未確認
1f	H / COMe	COOEt	青	TPM 中間体ビラジカル
1g	H / COMe	COPh	橙	(不可逆反応の DPM)
1h	H / Me	COPh	橙	(不可逆反応の DPM)

[1] Ramaiah, D., *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 48-57. [2] Sajimon, M. C., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9439-9445. [3] Private Comm.; Okabe, S., *et al.*, *JPS Conf. Proc.*, 2015, **8**, 1-6.

PB-II-05

クリシン誘導体の結晶構造における鎖長依存性

○松井崇、柿原俊太、宮村一夫
(東理大院理)

クリシンはフラボノイドの一種であり、抗酸化作用や
血圧降下作用を持つことから、サプリメントなどの医薬
品として使われており、医療分野での研究が盛んである。

アルキル鎖長が変化すると分子間相互作用が増減す
る他、アルキル鎖自身の大きさも変化するため、アルキ
ル鎖長が結晶構造に及ぼす影響は大きい。その一例とし
てアルキルチミンの結晶構造が挙げられる¹⁾。アルキル
誘導体の結晶構造は、アルキル鎖とコア部の構造制御度
合いのバランスによって決定される。アルキル鎖長が短
い場合、コア部の相互作用が優先された構造が形成され
やすい。アルキル鎖長が長い場合、アルキル鎖の相互作
用が優先されやすくなる。以上のように、アルキル鎖の
長短に応じてアルキル置換分子の結晶構造は変化し得
る。

本研究では、クリシンのアルキル置換分子として、1
本のアルキル鎖をもつ CRS_n 、2本のアルキル鎖をもつ
 CRD_n を合成し、それぞれの鎖長において溶媒蒸発法に

よって単結晶を得た。

CRS_n においては特定の鎖長において、アルキル鎖は
all-trans 構造であったが、 $n = 11, 13$ のみ end-gauche 構造
であった。一方、 CRD_n では、アルキル鎖の一方が all-
trans、もう一方は途中で折れ曲がっていた。

以上のことから、クリシン誘導体の結晶構造は鎖長に
依存することが分かった。

1) Y. Inaki, et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2000**, *13*, 177.

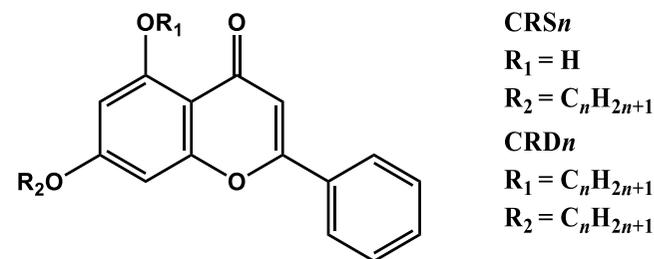


図1. クリシン誘導体の分子構造.

PB-II-06

平面構造を持つアキラル分子のキラル結晶化

○山崎 柊・西山和輝・八木汐海・原口知之・秋津貴城
(東理大理)

外場で配向制御した高分子膜中の異方性コロイド粒子等の偏光蛍光やブラッグ反射が研究されている[1,2]。当研究室では単結晶のパッキングとは異なる分子配向を外場(光)で誘起するため、高分子膜中のフォトクロミックなアゾ色素や金属錯体の複合材料に、結晶における対称要素に倣うようにして、紫外領域直線(鏡面)/円偏光(回転軸)・光渦(らせん軸)や赤外領域直線偏光自由電子レーザー(鏡面)を照射することで、異方的分子配向やキラリティーの発現を試みてきた。そこで今回、対称心の無い空間群 $P2_1$ (図1)をとるアキラル分子、3,6-ジヒドロキシ-4,5-ジメチルフタルアルデヒド($C_{10}H_{10}O_4$)の結晶構造をもとに、その特徴を議論する。

文献[3]を参考に合成・同定した $C_{10}H_{10}O_4$ を、Bruker APEXII(Mo $K\alpha$)で測定、SAINT (SHELXS97, SHELXTL)で構造解析した[4]。Monoclinic, $P2_1$, $Z=2$, $a= 5.251(2)$, $b= 6.317(2)$, $c=12.999(5)$ Å, $\beta= 91.643(4)^\circ$, $V= 431.0(3)$ Å³, $R_1= 0.0290$, $S=1.060$ であった。結晶中では $C_{10}H_{10}O_4$ のア

ルデヒド基の $O2(\dots H7)$ は分子間水素結合を形成し、2回らせん軸を持つキラル結晶[5]となった(図2)。照射光の特性や一連の研究目的、単独分子の情報等は当日報告する。

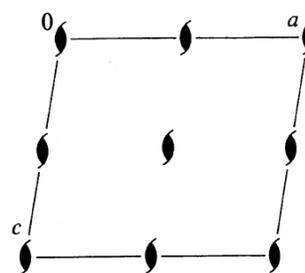


図1 空間群 $P2_1$

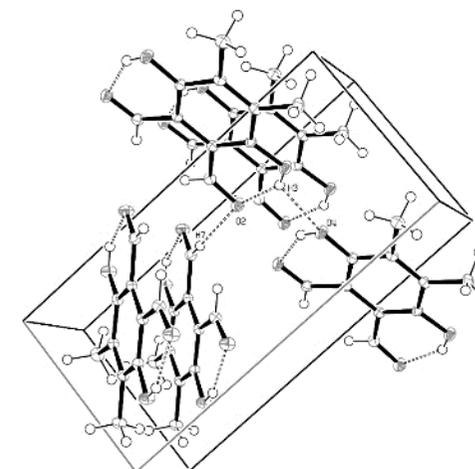


図2 分子間水素結合

- [1] E. Beaudoin *et al.*, *Chem. Commun.*, **51**, 4051 (2015).
- [2] C. Tsuboi *et al.*, *Cryst. Growth. Des.*, **16**, 2810 (2016).
- [3] A.J. Lin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5 (1977).他
- [4] S. Yamazaki, T. Akitsu *et al.*, *Acta Cryst E.*, in press.
- [5] A.C. Maahs *et al.*, *Cryst. Growth. Des.*, **17**, 1390 (2017).

PB-II-07

陽イオン、中性分子および陰イオンが配位したニッケル(II)錯体の結晶構造

遠藤康平、清水裕美子、○宮前 博
(城西大理)

臭化ニッケル(II)三水和物と *N*-エチルピペラジン(以降 **Etpip** と略)を、エタノールを溶媒として反応させたところ緑色結晶を得た。この結晶の単結晶 X線構造解析を測定温度 0°Cで行った。結晶は三斜晶系、空間群 **P-1** で、その構成成分は、結晶学的対称心上に位置するニッケルに臭化物イオン、エタノール分子とモノプロトン化した **HEtpip** の配位した錯陽イオンと、孤立した一般位置の臭化物イオンである。したがって、この組成は $[\text{NiBr}_2(\text{EtOH})_2(\text{HEtpip})_2]\text{Br}_2$ となって、中心金属に陽イオン、中性分子、そして陰イオンが配位したニッケル錯体である。この構造を図 1 に示す。

構造中の水素原子の位置は炭素上では計算位置に置いた。第 3 級窒素と酸素上には D 合成でピークが見つかったが。配位窒素上では見つからなかったので計算によって求め、これらは精密化した(それぞれ **H2**, **H9** および **H1**)。 **H9** と **H2** は孤立した臭化物イオンとの水素結合に関与している(表 1)。

表 1. 結晶内水素結合

Donor-H...Acceptor	D...A(Å)	D-H(Å)	H...A(Å)	D-H...A(°)
O1- H9... Br2 ¹	3.325(6)	0.65(8)	2.73(8)	152(6)
N2- H2... Br2	3.200(5)	0.92(8)	2.31(9)	164(9)

対称操作 : (1) X,Y-1,Z

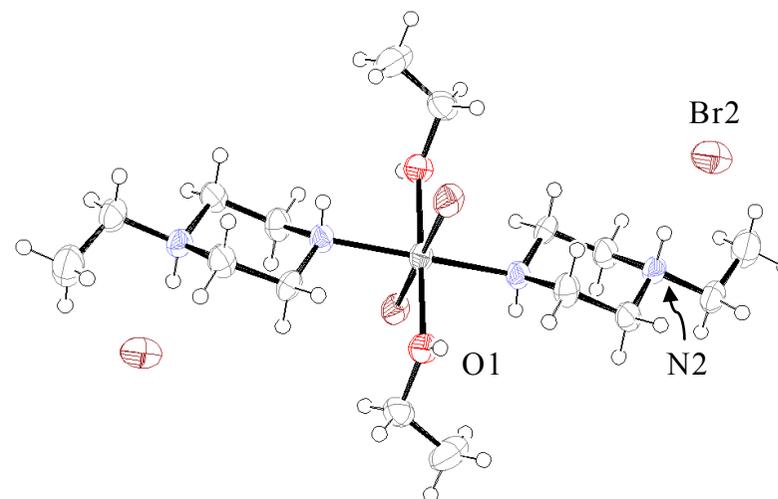


図 1 . $[\text{NiBr}_2(\text{EtOH})_2(\text{HEtpip})_2]\text{Br}_2$ の結晶内での構造.

イミダゾリウムカチオンと
テトラシアニド白金(II)酸アニオンからなる塩の構築と物性

○金子真大¹・松下信之^{1,2}
(立教大理¹・立教大未来分子研セ^{1,2})

【緒言】テトラシアニド白金(II)酸アニオンはアルカリ金属との塩では発光を示す一方で、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムカチオンとの塩では発光を示さない。発光を示す理由は、白金原子が一次元鎖構造をつくり白金原子間の近接のために d-p 相互作用が働くためである。本研究ではカチオンとしてイオン液体でよく用いられるイミダゾリウムカチオンに注目し、長鎖アルキル基を導入することでアルカリ金属塩とは異なった構造柔軟性の高い塩を構築し、外部刺激に対して発光の ON・OFF や発光色の変化などの応答を示す物質の構築を目指している。

【合成】まず手始めに、イミダゾリウム塩の構築を試みた。K₂[Pt(CN)₄]・3H₂O の水溶液と 0.6 M 塩酸 に溶解させたイミダゾールを混合させ、溶媒を除去することで水色発光の無色柱状晶(1)を得た。1 の単結晶 X 線構造解析を行った。他に、1-ブチル-3-メチルイミダゾ

リウム塩の合成も行なった。原料をメノウ乳鉢上で攪拌し、アセトンで副生成物を取り除いた後、溶媒を除去することで弱い青色発光の無色の粘性のある液体(2)を得た。

【結果】単結晶 X 線構造解析の結果、1 は一次元白金鎖構造を形成していなかった(Fig.1)。さらに 1 と 2 の加熱による発光色変化の観察実験を行ったところ、両者ともに加熱による発光強度の増加と発光色の変化が観測された。さらに 2 については、加熱後に室温で静置しておくとも発光強度が減少した。

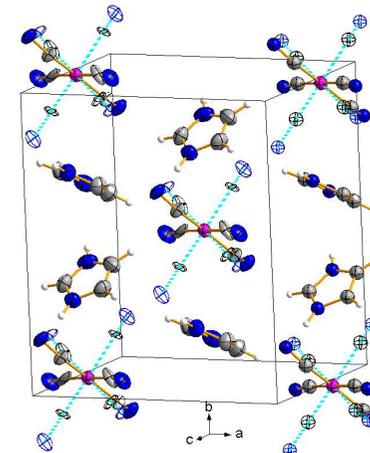


Fig.1 1 の結晶構造
[Pt(CN)₄]²⁻は disorder
(R1=1.36%, wR2=3.23%)

PB-II-09

一つの相補的な水素結合で繋がれた混合原子価 Re(III)Re(IV) 錯体の固体 PCET 挙動

○原田翔平・松野 匠・中尾正樹・磯谷和巨・山根健史・亀渕 萌・田所 誠

(東理大理)

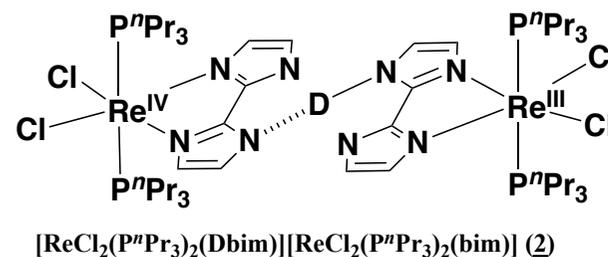
電子とプロトンが同時に移動するプロトン-電子連動(Proton-Coupled Electron Transfer; PCET)系は、単分子の触媒機能に限らず、新しい機能性材料としても重要である。先の研究で、1つの NH...N 型水素結合で連結された Re^{III}/Re^{IV} 混合原子価状態をもつダイマー錯体 [Re^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(Hbim)][Re^{IV}Cl₂(PⁿPr₃)₂(bim)] (1) (Hbim⁻ = 2,2'-biimidazolate monoanion) の合成に成功した ESR スペクトルと中性子結晶構造解析の結果から、この錯体 1 は水素結合したプロトン移動に伴って Re^{III}-Re^{IV} 間の電子移動を同時に起こしていると考えられる。そこで、N-H...N 型の水素結合の proton (H⁺) を deuteron (D⁺) へと重水素化することで、同位体効果によってプロトン移動の挙動に変化がないかどうか、ESR スペクトルと赤外吸収分光、単結晶 X 線結晶構造解析から検討した。

まず、[Re^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(H₂bim)]Cl を MeOD に溶解させ、再結晶することで重水素化を行った。得られた [Re^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(D₂bim)]Cl について ¹H-NMR を測定したところ、NH 部位のピーク強度が減少し、重水素化が確認でき、その積分値から重水素化率を 90.5% と算出した。

[Re^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(Dbim)][Re^{IV}Cl₂(PⁿPr₃)₂(bim)] (2) の合成は、グローブボックス内で [Re^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(Dbim)]₂ と [Re^{IV}Cl₂(PⁿPr₃)₂(bim)] を MeOD に溶解させ、この

溶液に ND₃ を拡散させることで深紫色の単結晶として得られた。

2 の赤外分光測定では 1 における NH 伸縮振動が 2495 cm⁻¹ から 2038 cm⁻¹ まで大きくシフトしていることがわかった($\nu(\text{NH})/\nu(\text{ND}) = 1.22$)。これは proton を deuteron に置換したことで質量が約 2 倍となり、同位体効果を示したものだと考えられる。次に、単結晶 X 線構造解析から、錯体 2 も錯体 1 と同様に、Re^{III} と Re^{IV} の錯体部位が 1 つの ND...N 型水素結合で連結されていることが分かった。また、差電子密度の解析から、水素結合した deuteron は 293 K においてダブルミニマムのポテンシャルを有することが分かったこれも、deuteron が proton より質量が 2 倍であるため、移動障壁が大きくなったためであると考えられる。当日は、錯体 1 と 2 について、赤外吸収分光や差 Fourier マップの結果から、その違いを述べる予定である。



PB-II-10

色の異なる4種類の臭素架橋一次元混合原子価白金錯体リン酸塩 : 結晶構造と塩の相関

○三上晃¹, 松下信之^{1,2}
(¹立教大理・²立教大未来分子研セ)

【諸言】一次元混合原子価白金錯体は Pt(II)と Pt(IV) 間の電荷移動相互作用により混合原子価状態をとっている。過塩素酸塩が典型例として挙げられ、結晶の色は架橋ハロゲンに依存する¹⁾。本研究では架橋ハロゲンに臭化物イオンを用い、対イオンの供給原料として、リン酸二水素カリウム、または、リン酸を用いて混合原子価錯体の合成を行った。合成方法、結晶析出法によって、対イオン部位の組成の異なる多種の塩が合成できた。得られた塩の結晶構造と塩間の相関関係について研究を行った。

【結果・考察】リン酸二水素カリウムを用いると、濃赤色結晶(DR)、リン酸二水素カリウムとリン酸の混合液を用いると赤色結晶(R)、リン酸を用いると橙色結晶(O)、あるいは金属光沢のある緑色結晶(G)の4種類の塩が得られた。

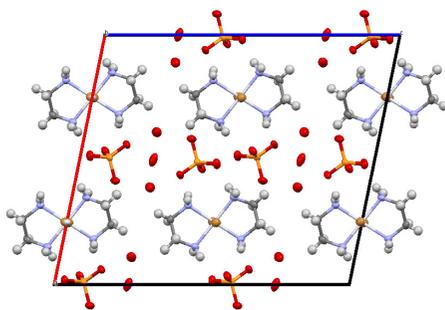
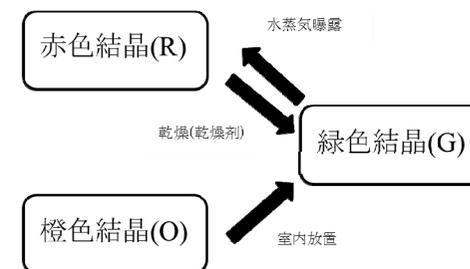


図1 DRの白金鎖軸(b軸)方向からみた結晶構造

表1 PtBr間の結合距離

	Pt ^{II} ...Br	Pt ^{IV} -Br	Pt ^{II} ...Pt ^{IV}
DR	3.250(5) Å	2.467(5) Å	5.712(5) Å
過塩素酸塩	2.996(1) Å	2.473(1) Å	5.469(3) Å

4つの塩の粉末X線回折は異なるパターンであった。DRの単結晶構造解析を行い(図1)、混合原子価状態を評価し得るPtBr間の結合距離を求めた(表1)。DRの方が過塩素酸塩よりPt^{II}...Pt^{IV}間の結合距離が長いことから白金間の



電荷移動相互作用が弱く、臭素架橋過塩素酸塩の金属光沢緑色ではなく、より相互作用の弱い塩素架橋過塩素酸塩に近い濃赤色を呈したと考えられる。またR、G、Oは室内で加湿、乾燥させると相変化が起きることを確認した(図2)。

図2 塩の相関図

1) Toriumi K. *et. al.*, *Acta Cryst.* **1993**, B49, 497-506

PB-II-11

Multi-carboxylic acids as co-ligands to extend voids in the structure of cadmium and TPHAP coordination system

○ Krittanut DEEKAMWONG, Hiroyoshi OHTSU, and Masaki KAWANO
(Tokyo Tech)

Porous coordination networks (PCNs) are designable materials by controlling an organic linker or a metal precursor. PCNs have been intensively studied for potential applications such as molecular sieve, catalysis, and sensor. We designed multi-interactive pyridyl ligands having a hexaazaphenalene (HAP) skeleton. We selectively generated various kinds of coordination networks using HAP ligands and Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{I} , Cu^{II} , Zn^{II} , especially Cd^{II} metal ions by thermodynamic/kinetic control.^[1] Here, we report the solvothermal syntheses of PCNs using cadmium ions, TPHAP, and multi-carboxylic acids as co-ligands. A DMF solution of K^+TPHAP^- , co-ligands and a cadmium ion were heated at 90 °C for 24 h. A structure of the crystalline product was determined by single crystal X-ray diffraction analysis. In this presentation we will discuss the structural and electronic

properties of networks and utilize their expanded void space.

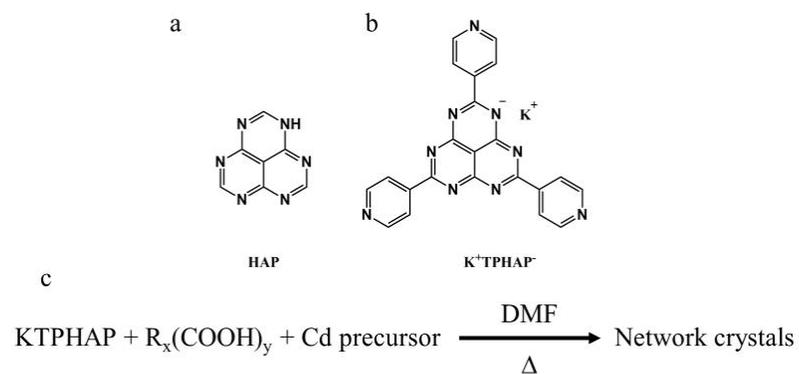


Figure 1 . a) HAP, b) K⁺TPHAP⁻, c) Network synthesis scheme

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

PB-II-12

粉末 X 線回折と固体 NMR を用いた有機-無機ハイブリッド化合物の ab-initio 構造解析

○池田拓史¹、塚本悠介²、山本勝俊²
(産総研¹、北九州市立大²)

無機ナノ多孔体であるゼオライトは触媒や吸着剤などの幅広い産業用途を持つ基幹素材である。近年、ゼオライト同様のナノ空間を持ち、多彩な化学的性質を有する有機-無機ハイブリッド化合物が注目を集めている。我々はこれまで有機シランの分子構造や合成条件を詳細に検討して新規物質探索を行っている。その結果、異なる2種類の有機シランからなる新規ハイブリッド多孔体 KCS-2 の開発に成功した。本発表では、新たに3種類の有機シランから合成された KCS-3, -4, -5 について、固体 NMR と粉末 X 線回折によるコンビネーションにより構造決定に成功したので報告する。解析はまず固体 NMR を用いて生成物を構成する各元素の局所構造情報 (AlO_4 や SiO_3R などといった局所構造+サイト数) を収集し、仮想のフラグメント分子を作成する。次に元素分析や真密度の実験値に合うようにフラグメント数を定め、 $d > 2 \text{ \AA}$ 程度の PXRD データを用い実空間法プログラム FOX に

より初期構モデルを導出した。図 1 に KCS-5 の構造モデルを示す。(a)で示される2種類の仮想分子からなる計3つのフラグメントを用いることで、表面がフェニル基で覆われた骨格レイヤーからなる層状構造が導かれた。層間には c 軸方向に直径 0.5 nm 程の1次元的なナノ空間が形成され、窒素やベンゼン分子を吸着することが分かった。

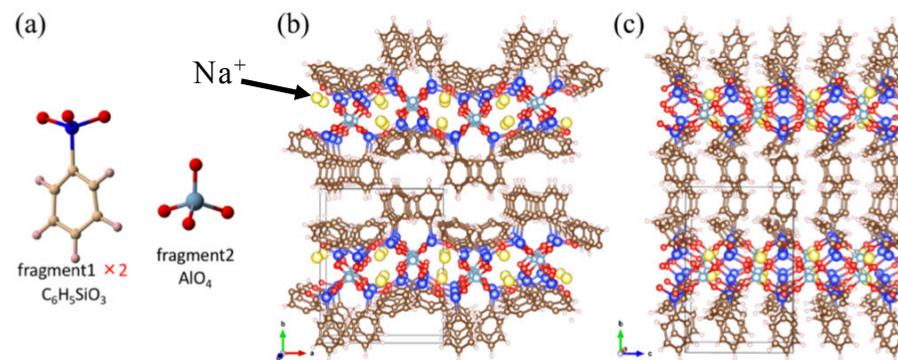


図 1. KCS-5 の (a) 実空間法解析に用いた2種類のフラグメント分子と、(b) [001]及び (c) [100]方向から見た結晶構造モデル。層間にはナノ空間が形成されている。

PB-II-13

新物質 BaGdScO₄ の結晶構造解析と発光特性

(東工大)○井上 遼太・白岩 大裕・藤井 孝太郎・丹羽 栄貴・八島 正知
(京大)北川 裕貴・浅見 一喜・上田 純平・田部 勢津久

我々は 2014 年に新しい結晶構造をもつ酸化物イオン伝導体 BaNdInO₄ を発見した^[1]. 本研究では, 新物質 BaGdScO₄ の合成と構造解析に成功した. また, 賦活剤として希土類元素を含む BaGdScO₄ が蛍光を示すことを見出したので報告する. 固相反応法により BaGdScO₄ 及び BaGd_{0.99}Ln_{0.01}ScO₄ (Ln=Sm³⁺, Eu³⁺, Dy³⁺, Er³⁺) を合成した. SPring-8 の BL19B2 にて測定した放射光 X 線粉末回折データのリートベルト解析により結晶構造を精密化した. BaGdScO₄ および BaGd_{0.99}Ln_{0.01}ScO₄ は直方晶系 空間群 *Cmcm* の BaNdScO₄ 型構造^[1]を有することがわかった. BaGdScO₄ は Ba, Sc, O からなるペロブスカイトユニットと, Gd と O からなる Gd-O ユニットが *b* 軸方向に交互に積層した構造をもつ(図 1a). この構造は, 単斜 *P2₁/c* BaNdInO₄ 型構造と類似している. BaNdInO₄ 型構造は *a-b-c* ティルト(Tilt)を持つのに対し, BaNdScO₄ 型 BaGdScO₄ はティルトを示さず対称性が高い. また BaGdScO₄ の解析の結果, Gd と Sc の占有率が約 2%不規則化していることが示唆された. 一例として BaGd_{0.99}Eu_{0.01}ScO₄ の発光吸収スペクトルを図 1b に示す. Eu³⁺ を添加した試料では電荷移動遷移による吸収が観測された. Eu³⁺ はイオン半径が Gd³⁺ と近いことから主に Gd サイトを占有すると考えられる. Gd_{0.99}Eu_{0.01}O₇ 多面体は *C₂* の対称性を有する. この

Gd_{0.99}Eu_{0.01}O₇ 多面体の対称性の低さが電気双極子遷移である ⁵D₀-⁷F₂ 遷移による発光に寄与していると考えられる.

[1] K. Fujii and M. Yashima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. **126**, No.10, in press (2018).

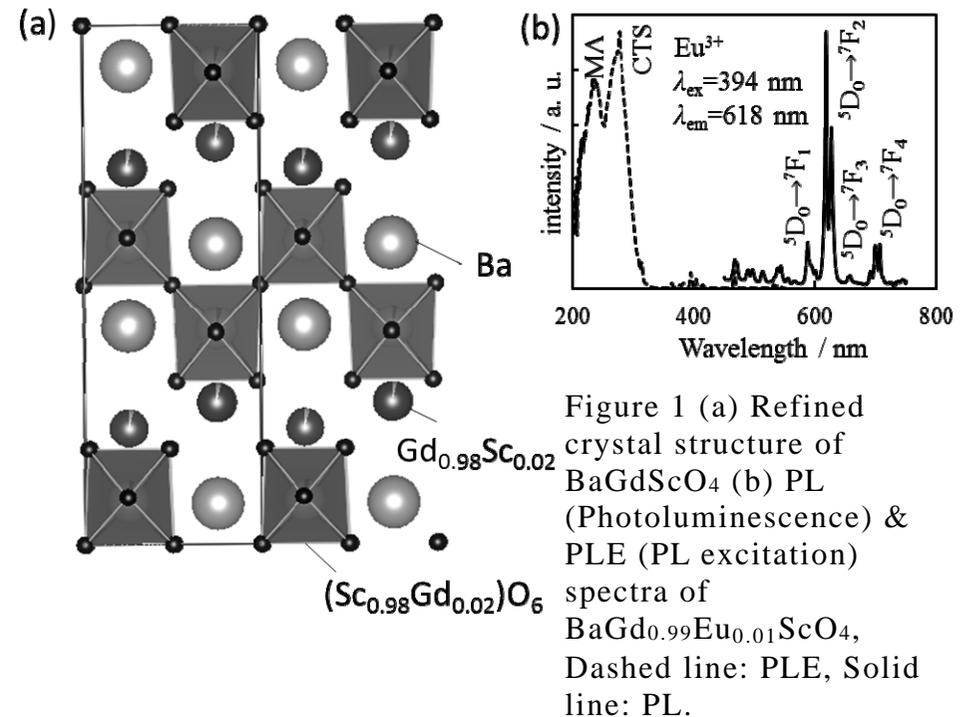


Figure 1 (a) Refined crystal structure of BaGdScO₄ (b) PL (Photoluminescence) & PLE (PL excitation) spectra of BaGd_{0.99}Eu_{0.01}ScO₄, Dashed line: PLE, Solid line: PL.

PC-II-01

新規ユビキチン E3 リガーゼドメイン mGCN5 PCAF-HD の結晶構造解析

日比亮太¹, ○藤間祥子¹, 酒井真志人², 長沼孝雄², 松本道宏²,
清水敏之¹
(¹東大院薬,²NCGM)

翻訳後修飾は多くの生命現象を制御している。本研究の研究対象である GCN5 はアセチル基転移酵素であり、ヒストンをアセチル化し転写を活性化する機能が良く知られている。GCN5 は 3 つのドメイン、PCAF-HD、アセチル基転移(AT), プロモからなる。AT とプロモドメインは原生生物から広く高度に保存されているのに対して PCAF-HD は脊椎動物でのみ保存されている。また、PCAF-HD のみ立体構造および機能は共に未知である。ホモログである PCAF の研究から GCN5 の PCAF-HD は新規フォールドを持つユビキチン E3 リガーゼドメインである可能性が示唆されていた。そこで、我々は GCN5 の PCAF-HD の結晶構造を決定し、E3 リガーゼドメインとしての機能を立体構造から解明することにした。

mGCN5 の PCAF-HD を用い分解能 1.8Å の結晶構造の決定に成功した。位相は Hg-SAD 法により決定した。

結果、PCAF-HD は主に α ヘリックスからなる細長い構造形成し、アミノ酸配列上予測出来ない特徴的な亜鉛配位構造を有すること(図 1)を明らかにした。また GCN5 を用いたユビキチン E3 活性測定系を確立し、GCN5 の PCAF-HD がユビキチン E3 活性を有すること。結晶構造から見いだされたユニークな亜鉛配位構造が GCN5 のユビキチン E3 活性発揮に必要であることを示した。

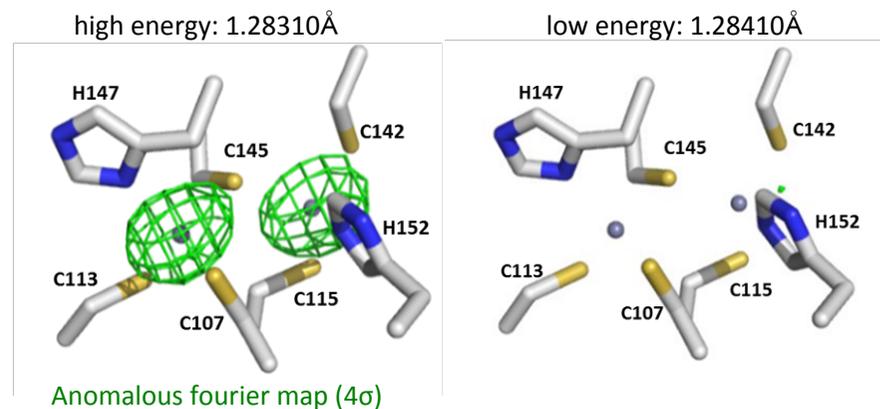


図 1 PCAF-HD に存在する特徴的な亜鉛配位構造

PC-II-02

H0-CPR 人工融合タンパク質の結晶構造

○杉島正一¹、佐藤秀明¹、和田啓²、平順一³、坂本寛³、山本健¹
(¹久留米大・医、²宮崎大・医、³九工大院・情報工)

NADPH-シトクロム P450 還元酵素(CPR)は、シトクロム P450 やヘムオキシゲナーゼ(HO)などの酵素反応に必要な還元力を供給する。CPR は FMN 結合ドメイン、FAD 結合ドメイン、連結ドメインの 3 つのドメインから構成されている。ドメイン配置の変化(close から open)によって、FMN を分子表面に露出させ、FMN からヘムへの電子移動が起きると推定されている。これまでに、我々は分子間電子移動に適した open 型を安定化させた変異 CPR(Δ TGEE) (NADP 結合型)にヘム-HO-1 複合体が結合した結晶構造を明らかにし、その電子移動機構を推察した[1]。

本研究では、 Δ TGEE：ヘム-HO-1 複合体の結晶構造をもとに、複合体形成を阻害しないようにリンカーを設計した HO-1- Δ TGEE の人工融合タンパク質を作製し、そのヘム複合体の結晶構造解析を行った。その結果、分解能を 4.3Å から 2.8Å まで向上させることができた。また、融合タンパク質と既報の複合体の立体

構造比較から、既報の複合体のほうが FMN 結合ドメインが HO に近く、FMN とヘムの距離も近いことが分かった。融合タンパク質には結晶中で NADP が結合しておらず、この構造の違いは NADP 結合によるものと推定された。

我々はこれまでに表面プラズモン共鳴や超遠心分析を用いた相互作用解析から、NADP 存在下で CPR に対するヘム-HO-1 複合体の親和性が増大することを明らかにしている[2]。この点を考慮すると、NADP の結合によって、CPR の FMN 結合ドメインがヘム-HO-1 複合体に近接し、相互作用および電子移動効率を増大させる機構が存在することが示唆された。

参考文献

- [1] Sugishima M. *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA (2014) 111, 2524-2529.
- [2] Higashimoto Y. *et al.* J. Biol. Chem. (2005) 280, 729-737.

PC-II-03

植物ホルモン・ストリゴラクトン情報伝達系を 制御する新規薬剤の開発と作用機構

○平林佳、宮川拓也、徐玉群、中村英光、
喜久里貢、胡文倩、姜凱、浅見忠男、田之倉優
(東大院農生科)

ストリゴラクトン (SL) は、植物ホルモンの一種で、「枝分かれ」という有用な形質制御を担っている。また、根寄生植物の発芽刺激物質として働くことも知られており、SL 機能の薬剤による化学的制御は農業分野での応用が期待されている。

SL 情報伝達系は、SL 受容体 D14 から始まり、SL 依存的な D14 と下流因子の相互作用によってシグナルが活性化される。また D14 は、 α/β 加水分解酵素ファミリーに属し、保存された触媒残基を用いて SL を加水分解する活性を持っている。すなわち D14 は、2つの機能 (受容体/加水分解酵素) を併せ持つ非常に興味深いタンパク質である。

本研究では、トリアゾール尿素系化合物を利用することで、D14 に共有結合する SL 阻害剤のリード化合物 KK052 を開発した。*in vitro* プルダウンアッセイ及

び酵母ツーハイブリッドアッセイ、またイネ分けつ試験を経て、より強力な阻害活性を示す派生化合物 KK094 の創製にも成功した。さらに X 線結晶構造解析から、KK052/KK094 は D14 によって加水分解され、その反応産物が D14 の触媒 Ser 残基に共有結合していることも確認した。また非常に興味深いことに、KK052 が持つベンゼン環上に、トリフルオロメチル基を付加した派生化合物 KK073 が、D14 と下流因子の相互作用を促進するアゴニスト活性を示すことを見出した。本発表では、D14-KK073 複合体の構造解析から明らかとなった、アンタゴニスト/アゴニスト変換を可能とする構造基盤について議論したい。以上の結果は、トリアゾール尿素化合物が農業適用にとって潜在的に強力なツールであり、SL 受容に関する複雑なメカニズムの解明にも極めて有用であることを示している。

PC-II-04

水素分解を伴う不活性酸化型[NiFe]ヒドロゲナーゼの再活性化

○廣本武史¹, 西川幸志¹, 緒方英明², 樋口芳樹¹

(¹兵庫県大院理, ²北大低温研)

[NiFe]ヒドロゲナーゼは、水素分子(H₂)に作用し、ヘテロリティック開裂により生成したヒドリドから 2 つの電子を抽出する反応を可逆的に触媒する。標準型に分類される硫酸還元菌 *D. vulgaris* Miyazaki F 株由来[NiFe]ヒドロゲナーゼは、溶存酸素により一時的に不活性化されるものの、基質である H₂ との反応により再活性化することが知られている。好気条件下で精製することにより得られる不活性酸化型酵素の Ni-Fe 活性中心は、Ni-A, Ni-B と呼ばれる 2 種類の EPR スペクトルを示し、それらは異なる酸化修飾を受けた 2 種類の構造に起因すると考えられている。本研究では、不活性酸化型酵素の各酸化状態を異常分散効果を利用した高分解能 X 線結晶構造解析により明らかにすると共に、水素の分解を伴い、それらの還元を経て再活性化されて行く過程の可視化を試みた。実際には、下記 3 種類の結晶を作製することにより、不活性酸化型から活性還元型に至る各中間体をトラップし、それぞれ

の構造解析を行った。

(i) 好気条件下で精製した試料を用い、嫌気条件下 (N₂ 98%/H₂ 2%) での結晶化を実施したところ、H₂により Ni-B 酸化状態の活性中心が還元を受け、ニッケルと鉄の間をブリッジ配位している酸素修飾が消えていた。

(ii) 上記(i)で得られた結晶を、嫌気条件下 (N₂ 98%/H₂ 2%) で電子受容体メチルビオロゲン (終濃度 5 mM) を含む結晶化母液に浸漬し、反応 3 時間後の結晶についての構造解析を実施したところ、メチルビオロゲンを介した活性中心への高効率な電子の供給により、Ni-A 酸化状態の構造においても還元が進行していた。

(iii) 上記(ii)でメチルビオロゲン含有溶液に浸漬した結晶をバイアル中に封入した後、その気相を 100% H₂ で置換し、反応 21 時間後の結晶についての構造解析を実施した。結果、不活性酸化型酵素の活性中心は、Ni-A, Ni-B 共に、活性な Ni-C 或いは Ni-SIa 中間状態まで還元されていた。

PC-II-05

Crystal structure of Histidine decarboxylase in complex with an aminoxy analog of histamine

Rio Nishida¹, Yoko Matsumura¹, Francisca Sanchez Jimenez²

Yoko Nitta³ and Hirofumi Komori¹

(¹ Kagawa Univ. • ² Univ. of Malaga • ³ Okayama pref. Univ.)

Histamine is an important chemical messenger for a wide variety of physiological reactions. L-histidine decarboxylase (HDC) is a primary enzyme responsible for the histamine synthesis and produces the histamine from histidine in a one-step reaction. So far, we have determined the crystal structure of human HDC in complex with an inhibitor, histidine methyl ester (HME). This structure provided valuable insights on the pyridoxal-5'-phosphate (PLP)-inhibitor adduct (external aldimine) in the active site of HDC. Moreover, a comparison of the structure of HDC with that of aromatic L-amino acid (L-DOPA) decarboxylase revealed a key residue for the substrate specificity.

Here, we determined the crystal structure of human HDC in complex with an inhibitor, an aminoxy analog of histamine (O-IMHA). Based on the structure of HDC O-

IMHA complex, the reaction mechanism will be discussed.

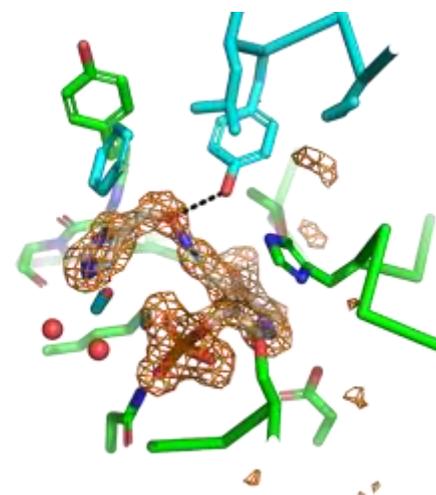


Fig 1. The active site of HDC complexed with O-IMHA

PC-II-06

様々な変性状態を利用した重水素化タンパク質結晶の中性子線回折実験

○喜田昭子, 森本幸生
(京大複合研)

タンパク質の中性子線結晶回折実験を行う上で、回折パターンのS/N比向上のためにはその水素/重水素交換(重水素化)は必須の手段である。重水内で発現・精製して調製されたタンパク質試料は完全重水素化が期待できるが、重水は高価であるため、これまで重水素化タンパク質結晶は、主として緩衝溶液や結晶化試薬に重水素化試薬を用いたり、または結晶を重水素化母液に浸漬する方法で調製されてきた。われわれは、重水素化効率を上げるために、重水内でタンパク質を変性させ、タンパク質内部に重水素を取り込ませてから構造を巻き戻す方法でタンパク質内部の重水素化を行い、効率の良いタンパク質重水素化法を模索してきた。モデルタンパク質として高品質で均一な標品が容易に得られるニワトリ卵白リゾチウムを用い、重水内で酸、塩基、および熱による変性と構造巻き戻しを行った時に、それぞれコントロール試料と比べて重水素化率が上がること、また変性方法によって重水素化数が違うことを示した[1]。これは、構造変化を起こす場所がそれぞれの変性操作によって違うことを示している。重水内変性/巻き戻しによって増加した

重水素位置を決定するために、これまでに塩基性変性/再生結晶の中性子線回折実験を行った。ここでは、新たに行った、酸性変性/再生結晶の中性子線回折実験の結果と、塩基性変性/再生結晶との比較について報告する。

[1] Kita A. and Morimoto Y., *Mol. Biotechnol.*, **58**, 130-136 (2016).

PC-II-07

ビリルビンオキシダーゼで見つかった Trp-His 共有結合と Type I Cu の酸化還元電位との相関

Mahfuza Akter¹・常盤恭樹^{2,3}・庄司光男⁴・西川幸志¹・

重田育照⁴・櫻井 武⁵・片岡邦重⁵・樋口芳樹¹・○柴田直樹¹

(¹兵庫県大院理・²東北大院理・³筑波大院数理・⁴筑波大 CCS・⁵金沢大理工)

マルチ銅酵素ビリルビンオキシダーゼ (BOD) は、分光学的・磁気性質の異なる 3 種類の銅原子を含む酸化還元酵素である。BOD は Type I Cu 部位 (T1Cu) で基質ビリルビンを酸化し、そこで得た電子は Type II, Type III Cu 部位からなる三核銅中心に伝達され、O₂ の 4 電子還元によって H₂O を生成する。T1Cu の配位子の 1 つである Met467 を Gln に置換した変異体 (M469Q) ではビリルビンに対する活性が 0.3%まで低下する[1]。

BOD の立体構造は 2.3 Å 及び 2.4 Å 分解能で決定されているが[2,3]、後者では T1Cu の配位子の 1 つである His398 と Trp396 が非常に接近(1.9 Å)しており、両者の間で共有結合が存在することが疑われるが、はっきりとは分からなかった。我々は BOD の WT と M469Q について、糖鎖の除去、特に WT については嫌気下での試料及び結晶調製によって高分解能 (1.46-1.60 Å)

での X 線構造解析に成功した。その結果、WT では His398 と Trp396 の間に共有結合(Trp-His 結合)が存在するが、M469Q では存在しないことが明らかとなった。M469Q は WT に比べて T1Cu の酸化還元電位が約 200 mV 低下するが、Trp396 をアラニンなどに置換した場合には約 100 mV 低下する (未発表データ)。従って、T1Cu 配位子が Met から Gln に変わることで酸化還元電位が約 100 mV、更に Trp-His 結合が無くなることで更に約 100 mV 低下すると考えられる。また、QM/MM 計算で、M469Q において Trp-His 結合が失われることと、配位子置換と Trp-His 結合の欠失による酸化還元電位の低下が再現された。

1. Shimizu, A. *et al.*, *J. Biochem.* **1999**, *125*, 662-668.
2. Mizutani, K. *et al.*, *Acta Crystallogr. F* **2010**, *66*, 765-770.
3. Cracknell, J.A. *et al.*, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6668-6675.

薬剤スクリーニングの効率化を目指した 蛋白質結晶の高圧凍結とハイドロゲル結晶化とのハイブリッド法の開発

○東浦彰史^{1,2}, 高木賢治², 中川敦史², 杉山成³

(広大院医歯薬保健¹, 阪大蛋白研², 高知大理工³)

蛋白質の X 線結晶構造解析法は様々な技術開発により原子分解能での解析が可能となり、創薬研究に大きく貢献している。X 線回折実験は放射光施設で行われることが一般的であるが、強力な放射光による結晶への損傷は避け難い問題であるため、極低温下での回折実験が一般的である。極低温下での回折実験のための抗凍結剤の探索には膨大な時間とサンプルを要する。また、抗凍結剤が蛋白質の基質結合部位に結合し、目的としている基質との相互作用を阻害してしまうこともある。これらを克服するために、蛋白質結晶を抗凍結剤無し、あるいは低濃度でアモルファス状に凍結することができる高圧凍結法が提案された(Kim *et al.*, 2008)。蛋白質結晶に He ガスで約 200MPa の圧力をかけ凍結するという手法である。高圧下では水が結晶性の氷を生じず体積膨張のない相に転移するため抗凍結剤無し、あるいは低濃度で結晶

にダメージを与えることなく凍結することが可能となるが、結晶への加圧中に乾燥し易いという問題があり、広く普及していないのが現状である。これを克服するため、ハイドロゲル中で生成した蛋白質結晶を高圧凍結に供する方法を提案する。ハイドロゲル中の結晶は溶液中で得られた結晶よりも乾燥に強く(Sugiyama *et al.*, 2011)、薬剤候補の溶媒としてよく用いられる有機溶剤に対する耐性が高いという特徴 (Sugiyama *et al.*, 2012)を有するため、高圧凍結とゲル中結晶化のハイブリッド法は X 線結晶構造解析法による薬剤スクリーニングの効率化に有用ではないかと考えている。

本研究ではゲル中で結晶化したストレプトアビジンと各種基質との複合体を高圧凍結に供し、基質と抗凍結剤の競合する様子を X 線結晶構造解析の手法により観察した。

PC-II-09

X線自由電子レーザーで捉えたバクテリオロドプシンの構造変化過程

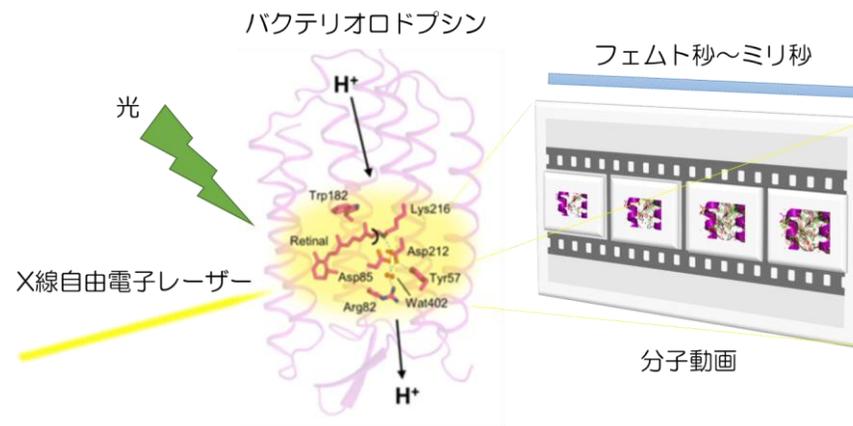
○田中智之^{1,2}, 南後恵理子^{1,2}, 岩田想^{1,2}
(¹京大院医・²理研 RSC)

バクテリオロドプシンは、古細菌由来の光駆動型プロトンポンプである。光照射により発色団として含まれるレチナル分子の異性化が起こり、各種中間体を生成してプロトンを細胞質から細胞外へと輸送することが知られている。プロトン輸送の詳細な機構を解明するために、様々な研究グループによってクライオトラップ法による光中間体のX線結晶構造解析が行われてきた。現在までにPDBに登録された光中間体構造は20構造を超えるが、同じ光中間体の結晶構造を比較すると構造に差異が見られる場合があった。また、バクテリオロドプシンは放射線損傷によってレチナル周辺の水分子やアミノ酸残基に影響を受けやすく、プロトン輸送機構に関する議論の終結には至っていなかった。

最近になって、X線自由電子レーザー(XFEL)が利用できるようになり、強力なフェムト秒X線パルスにより放射線損傷が顕在化する前の構造を得ることができる

だけでなく、フェムトからピコ秒といった超高速過程を捉える時分割実験も可能となった(下図:概念図)。

我々は、ナノ秒からミリ秒にかけて本タンパク質がプロトンを輸送する様子をSACLAで分子動画撮影することに成功した。加えて、米国のXFEL施設LCLSにてフェムトからピコ秒にかけてレチナル周辺の構造変化を捉えることにも最近成功したので、その詳細について報告する。



PC-II-10

SPring-8 共用タンパク質結晶解析ビームラインの現状と今後

○馬場清喜,¹ 長谷川和也,¹ 水野伸宏,¹ 奥村英夫,¹ 河村高志,¹
Nipawan Nuemket,¹ 村上博則,¹ 仲村勇樹,¹ 増永拓也,¹ 八木直人,¹
平田邦生,² 山本雅貴,² 熊坂崇¹
(¹JASRI・²理研 SPring-8 センター)

JASRI タンパク質結晶解析推進室では、共同利用ビームライン(BL38B1 と BL41XU)の維持管理・ユーザー支援、および理研ビームライン BL26B1 の共用枠のユーザー支援を行うとともに、これらのビームラインにおける利用者のニーズへの対応と解析可能範囲の拡大を目的として、以下のビームライン高度化・高性能化研究を実施している。

・BL41XU: (1) 巨大分子微小結晶に対応した高強度微小ビーム系と EIGER X 16M を導入した高速測定システムの構築。(2) 高エネルギーX線 (20-35 keV)ビーム利用の高性能化 (通常モードからの切り替え時間短縮、新規回折計の導入)。(3) 高輝度微小ビームと HAG 法を用いた室温データ測定環境の構築。(4) 自動サンプルチェンジャーSPACE の高速化。

・BL38B1: (1) ビームの高強度化と測定的高速化 (X線

分光結晶非対称配置採用による高強度化、PILATUS3 6M を用いた高速データ収集システムの構築)。(2) 室温測定環境の高性能化 (制御可能な温度範囲を 4~20 °Cまで拡張)。(3) 結晶化プレート回折測定システムの構築 (BL26B1 にて EIGER 4M を利用した効率的な結晶評価とデータ測定システムの開発)。(4) 独自のデザインに基づく多軸ゴニオメータの開発。(5) X線トポグラフィー測定系の開発 (大型結晶の品質評価)。

また、BL32XU・BL41XU の性能に準ずる共用タンパク質結晶解析ビームラインとして BL45XU の整備を進めており、2019 年 5 月より運用開始の予定である。

本発表では、我々が進めている研究開発について報告するとともに BL45XU について紹介する。

PC-II-11

酵素型ロドプシンの結晶化

○志甫谷 渉、濡木 理
(東工大院理工)

近年、C 末端側に酵素ドメインをもつ微生物型ロドプシンが真菌類から発見されている。その中には、光活性化によって cGMP を産生する Rh-GC が存在する、cGMP は生体内での主要な 2 次メッセンジャーの一つであり、感覚神経において cGMP 依存性陽イオンチャネルによる発火を担っている。Rh-GC の酵素活性には強い光依存性があり、暗条件では酵素活性をほぼ示さない。よって、Rh-GC は線虫を用いた行動操作や、神経細胞の操作が可能となっている。

Rh-GC は、N 末端に大きな領域および C 末端に酵素ドメインが存在し 8 回膜貫通型であることが予想されている。これは既知の微生物型ロドプシンとは大きく異なる構造であり、膜貫通部位での all-trans retinal の光異性化が細胞内の酵素ドメインの活性化にどうつながるのか、全くの謎である。

そこで本研究では Rh-GC の光による酵素活性制御機構を明らかにするために、X 線結晶構造解析による

構造決定を試みた。Rh-GC 全長では結晶は得られなかったものの、酵素ドメインを欠失させた膜貫通領域のみの変異体で LCP 法を用いて結晶を得ることに成功した。

PC-II-12

トリプシン様ペプチダーゼ活性をもつ抗体酵素の X 線結晶構造解析

○吉田尚史、宇田泰三、有森貴夫、高木淳一、一二三恵美、加藤龍一
(高エネ研・構造生物、大分大・全学研究推進、阪大・蛋白研)

乳がん治療薬として抗 HER2 抗体（ハーセプチン）が米国で開発されて以来、抗体医療研究が盛んに行なわれ、数万種類に及ぶ様々な抗体が創出されている。なかでも本研究が注目している抗体酵素は、抗体のもつ高い基質特異性と抗原を分解する酵素活性の両方を併せもつ高機能分子であり、従来の医薬品とは異なる作用機序をもつ新しい分子標的薬として期待されている。これまで、インフルエンザウイルスやがん細胞に対して効果を示す抗体酵素の作製が報告されており、抗体酵素の適応範囲は非常に幅広いことがわかっている。一方で、これら抗体酵素の活性部位は不明であり、その酵素活性は一般的に極めて低いことが課題として挙げられる。

そこで本研究では、抗体酵素の活性部位を明らかにすること、および抗体酵素の高活性体への更なる改変を目指し、トリプシン様ペプチダーゼ活性をもつ抗体酵素の X 線結晶構造解析をおこなった。構造解析にお

いては、新規抗体フラグメントとして近年報告された Fv-clasp を適応することによって抗体酵素の結晶化に成功し、分解能 2.5 Å で立体構造を決定した。解析した抗体酵素の構造は、C 末端領域の β ストランドがほどこけ結晶中の対称分子と相互作用しており、従来の Fv とは異なる構造を形成していた。さらに、Fv-clasp 化した抗体酵素のペプチダーゼ活性を調べ、立体構造と活性測定の結果から抗体酵素の酵素活性メカニズムについて考察をおこなった。

PC-II-13

難結晶性蛋白質のパッキングをコントロールする 結晶化法の開発と評価

○小坂 恵¹, 山田秀徳², 二見淳一郎², 多田宏子¹・今村維克², 玉田太郎³

(¹岡山大 自然生命科学セ, ²岡山大院 自然科学, ³量子機構・量子ビーム)

X線結晶構造解析には目的蛋白質の良質な単結晶が不可欠であるが、良質な単結晶をうることは容易ではなく、X線結晶構造解析において結晶を作る過程は最も大きな課題とされている。

筆者らは、結晶化しにくい蛋白質には結晶化の際に規則正しく並ぶためのパッキング相互作用が不足しているという考えのもと、モデル難結晶性蛋白質 RNase1 の 2 番目の α -ヘリックスの 28、31、32 位に疎水性残基であるロイシンを変異導入することでパッキング相互作用を補い、質の高い結晶(3L-hRNase1)を得ることに成功している*。同様に、RNase1 に 3 残基のフェニルアラニンを導入した 3F-hRNase1、3 残基のバリンを導入した 3V-hRNase1 および 3 残基のアラニンを導入した 3A-RNase 1 を調整し、結晶化実験を行った。その結果、3F-hRNase1、3V-hRNase1、3A-RNase 1 すべて結晶化に成功し、疎水性残基の導入が結晶化の促進に有効であることが分かった。

新たな試みとして、二量体形成様式を基に考案した、プロリン残基、アルギニン残基、グルタミン酸残基を導入した変異体 PRE(Q28P, R31R, R32E)-RNase 1 を調製したところ、結晶化に成功した。本発表ではパッキングをコントロールする方法の現状について報告する。

* H. Yamada, et al., Protein Sci., 2007, Jul;16(7):1389-97.

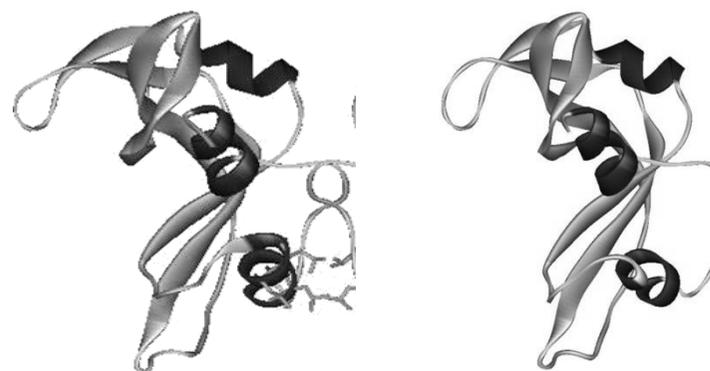


図 1. 3L-hRNase1、PRE-RNase1 の結晶構造

PC-II-14

トマトの苦味物質分解の初発反応を行う 2-オキソグルタル酸 依存性ジオキシゲナーゼの結晶構造

安田早希¹, 藤山敬介², 日野智也², 水谷正治³, ○永野真吾²
(¹鳥取大院持続社会創生・²鳥取大院工・³神戸大院農)

トマチンは未成熟のトマト果実に含まれる苦味物質であり、昆虫の忌避成分や土壌伝染病に対する抗菌物質として機能している。この化合物は果実の成熟に伴って分解され、その初発反応はトマチンの C-16 位の水酸化反応であり、この反応を触媒するのが 2-オキソグルタル酸 (2OG) 依存性ジオキシゲナーゼ (2OGD) である。この酵素は 2OG と非ヘム鉄を補因子に有し、分子状酸素を用いて 2OG と基質にそれぞれ一原子ずつ酸素を添加する酵素であり、植物以外の様々な生物種にも存在し、多様な生理機能を担っている。本研究では、位置特異的な酸素添加によって開始されるトマチンの分解の分子レベルでのメカニズムを解明するため、この酵素 (トマチン 2OGD) の基質結合型の結晶構造解析を行った。

大腸菌で酵素遺伝子を発現させ、Ni アフィニティーカラムなどを用いて高純度に精製し、結晶化試料を得た。トマチンのアグリコンであるトマチジンとの共結晶ス

クリーニングを行い、トマチン 2OGD の結晶構造を 2.25 Å 分解能で決定した (図)。他の 2OGD と同様に double stranded β helix 構造の内部に活性部位が存在し、その近傍にトマチジンが確認された。トマチジンは水酸化を受ける 16 位の C-H 結合を活性中心へ向け、主に疎水的な相互作用により結合していた。この構造はトマチン 2OGD による 16 位特異的な酸素添加反応をよく説明している。本発表では、この酵素の詳細な構造と機能について議論したい。

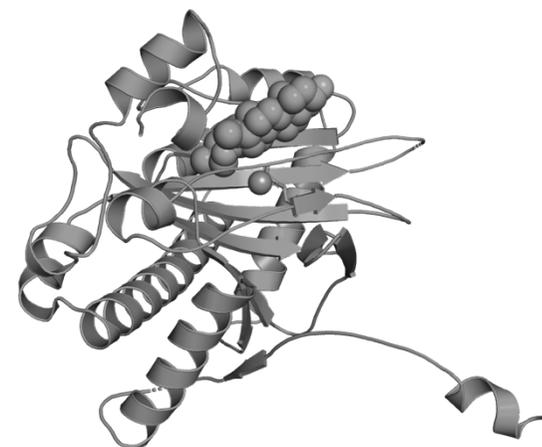


図. トマチン 2OGD の結晶構造
球モデルは基質を示す。

PC-II-15

Photon Factory における膜タンパク質結晶構造解析パイプライン

○山田悠介・田辺幹雄・尾関雅弘・菅原隆広・千田俊哉・加藤龍一
(高エネ機構物構研構造生物・総研大高エネ・東大院薬・東電大工)

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では、タンパク質の結晶化から構造解析までの自動化を推進している。大規模結晶化スクリーニングシステムを用いた結晶化スクリーニングから放射光ビームラインによる回折実験、自動解析パイプラインを用いた構造解析、そしてそれらをシームレスに連結させるシステム開発をこれまで進めてきたが、最近膜タンパク質の LCP による結晶化においてもこれらのシステムが適応できるよう開発を行った。

結晶化スクリーニングでは LCP 用の結晶化プレートとして Molecular Dimensions 社製の DiffraX™ plates のようなフィルム製のものを使用することとし、TTP Labtech 社製 Mosquito-LCP による分注や、Formulatrix 社製 RockImager による経時観察が行えるよう専用アダプタの開発を行った。またこれまでのガラスサンドイッチ内で行っていた結晶化を、薄いフィルム間で行う事により、結晶を取り出すことなく回折能チェックやデータセッ

ト収集が行えるよう、BL-17A の In-situ 回折計においても専用アダプタの開発を行った(図 1)。

本発表では、結晶化スクリーニングから回折データセット収集および構造解析までの一連の工程について、実際の膜タンパク質を用いた実験の実例を交えながら紹介する。

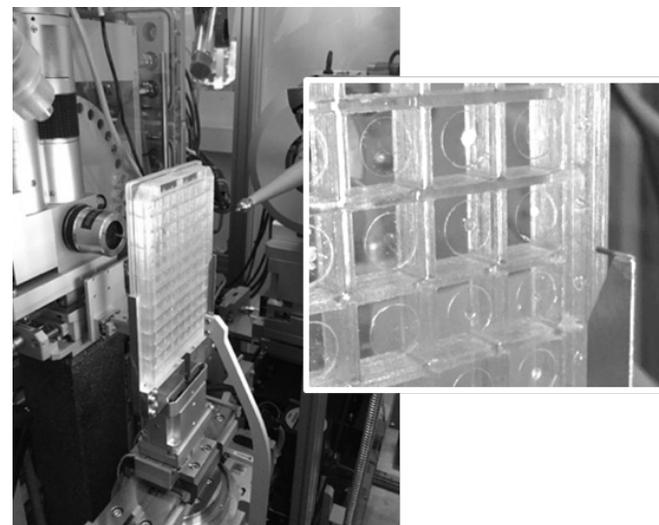


図 1. BL-17A での回折実験

PC-II-16

SPring-8 PX-BL における結晶化プレート *in situ* 測定技術の開発

○奥村英夫,¹ 村上博則,¹ 水野伸宏,¹ 増永拓也,¹ 仲村勇樹,¹
長谷川和也,¹ 上野剛,² 山本雅貴,² 熊坂崇¹
(¹JASRI/SPring-8・²理研 SPring-8 センター)

SPring-8 タンパク質結晶構造解析ビームライン (PX-BL) では、効率よく X 線回折データを取得するための自動化、迅速化を進めてきた。近年、膨大な結晶化条件探索の効率化あるいは薬剤候補化合物のスクリーニングとデータ測定の効率化への需要が増えてきている。そこで SPring-8 PX-BL では結晶化プレート(以下プレート)内の結晶に直接 X 線を照射することで、評価、回折データ収集を行う *in situ* 測定技術の開発を進めている。

結晶化プレートステージ (図 1a) はビームラインの実験定盤上に設置され、プレート内の結晶に X 線が照射できるようにプレートの位置を任意に移動できる。また回転軸を備え、 $\omega = \pm 10^\circ$ での連続測定を可能としている。リゾチーム結晶を用いたテスト測定では、100 μm サイズの結晶 10 個からそれぞれ連続データを測定し、マージしたデータ(分解能 1.42Å)について分

子置換法による構造決定に成功している。またプレートのマウント、および実験ハッチからの退出シーケンスによる時間のロスをなくすために、プレート交換のための多軸ロボット、プレートを保管・供給するストッカー(最大 54 枚収納可能)から構成される試料搬送系(図 1b)の開発も併せて行った。

本装置は現在 BL26B1 にて運用を行っている。

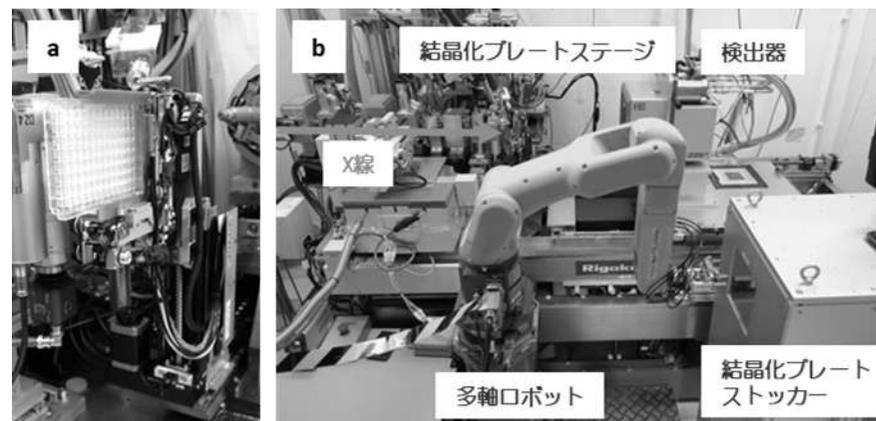


図 1. 結晶化プレートステージ(a)と試料搬送系(b)

PC-II-17

中性子単結晶回折計 iBIX の状況と将来展望

○ 日下勝弘¹, 山田太郎¹, 矢野直峰¹, 細谷孝明¹,
大原高志², 田中伊知朗¹
(¹茨城大, iFRC・²JAEA, J-PARC センター)

ハイスループットな中性子構造解析を実現するために、茨城県により J-PARC の物質・生命科学実験施設 (MLF) に生命物質構造解析装置 iBIX (図 1) が開発・建設された。iBIX は平成 29 年で設置開始から 10 年を迎え、J-PARC, MLF への再設置申請を行い、新たに 10 年間の再設置が認められた。また、本年度夏以降には J-PARC の加速器出力が 800~1000kW への増強が予定され、iBIX におけるタンパク質研究の加速が期待される。さらに、iBIX においては、建設時の達成目標の一つである $135 \times 135 \times 135 \text{ \AA}^3$ の格子体積をもつタンパク質のデータ測定・解析に成功し (分解能: 2.4 \AA)、すべての設計目標の達成が実証された。

本発表では、iBIX の開発と達成性能、測定精度向上への取り組み、多様なユーザーニーズに対応した試料周辺環境装置の開発と今後の開発方針について報告する。また、iBIX を用いた研究成果については、これまでの中性

子の特徴を生かして水素が見えることで初めて得られたプロトン互変異性の観測 (代表アスパラギンのイミド酸型の観測)、水素結合の観測、重原子近傍のプロトンの観測等の最新の成果を含めて報告すると共に、今後 10 年間に中性子の特徴を生かしたどのような課題があるかを示す。

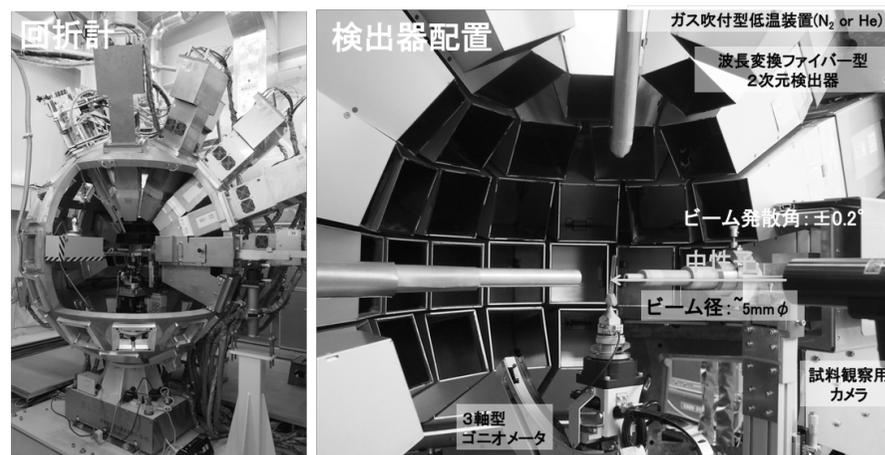


図 1. 茨城県生命物質構造解析装置 iBIX

PC-II-18

放射光ビームラインにおける分光法の利用とその装置開発

○引田理英¹、山田悠介¹、平木雅彦²、松垣直宏¹、千田俊哉¹
(¹KEK-SBRC、²KEK-MEC)

タンパク質の機能メカニズム解析研究において、タンパク質の分子・原子レベルでの立体構造は不可欠であり、高輝度放射光源を利用した X 線結晶構造解析法は、タンパク質の立体構造を原子レベルで解明するための最も強力なツールである。一方、振動分光学的方法によれば、タンパク質を構成する原子の化学的諸性質を決定する化学結合を精密に解析することができる。近年では、X 線結晶構造解析法と振動分光法を組み合わせ、これら 2 つの相補性を利用した研究が展開されるようになってきている。そこで KEK-PF のタンパク質結晶構造解析用ビームラインである AR-NW12A では、これまで行っていたタンパク質結晶の X 線回折実験と併せて、レーザー光や白色光を光源としたタンパク質結晶の分光実験が可能な装置開発及び環境整備を行っている。

これまでに、AR-NW12A のコントロールキャビンに分光実験専用のレーザーブースが建設され、レーザーや分光器が導入されている。また、X 線を利用しないオフライン紫外可視吸収測定装置の開発が終了し、ユーザー利用が始まっている。本装置では、結晶に照射する白色光は 100 μm 程度まで集光できており、室温・低温どちらでも測定が可能となっている。本ポスターでは、今後の高度化の予定についても紹介する。現在

は、X 線回折実験との同時測定を目標としたオンライン顕微分光装置の開発を進めており、その進捗についても報告する。

また、昨年度末に SPring-8 で開発された深紫外レーザーを用いたタンパク質結晶加工機が移設された。本装置では、193 nm の深紫外パルスレーザーを結晶に照射し、結晶を任意の形状に加工することができるため、これまでバックグラウンドの原因となっていた溶媒部分やループの除去、結晶のサイズ調整などが可能である。本ポスターでは、この結晶加工機の利用についても紹介する。

PC-II-19

Protein map function by deep convolutional neural network

○吉村政人¹
(¹NSRRC, Taiwan)

位相情報と結晶構造因子データから計算される電子密度マップを入力するとその電子密度マップから蛋白質を認識できるかどうか（つまり位相が正しいかどうか）を瞬時に判断する関数があると位相付けに有用だと考えられる。仮にこのような関数が理想的な振る舞いをする場合は、位相を探索パラメータとして関数の出力値とその勾配を見ることによって正しい位相にたどり着くことができる。

今回は昨今急速に発展し整備されている深層学習ソフトウェア群を利用して Convolutional Neural Network (CNN)による蛋白質認識関数を作成し、PDB のデータを学習させ、関数の挙動を調べた。

まず、PDB から数の多い空間群 $P2_12_12_1$ の原子座標データを取り出す。その原子座標より構造因子(F_{calc})と位相(Φ_{calc})を計算する。分解能は、低分解能側 10Å、高分解能側 4.5Åで制限してFFTなどの計算時間がかからないようにした。マップは 1.5Å間隔で 60Åの立方体に統一した。単位セルサイズはいろいろだが、60Åより短い場合は残りの部分は繰り返しで埋め、より長い場

合は入らない部分を切り捨てている。構造因子データ(F_{obs})と Φ_{calc} から計算されるマップ、 F_{calc} と Φ_{calc} から計算されるマップを正しいマップとラベルする。また F_{obs} と乱数の位相(Φ_{random})から計算されるマップを正しくないマップとラベルする。

テストに用いる少数の構造以外のほとんどの構造を利用して正しいマップを 3 万以上、正しくないマップ 1 0 0 万以上を学習させた。

深層学習ソフトウェアは Keras フレームワークを利用した。テストのために学習させていない構造を用いて得られた関数の挙動を調べた。学習させていないマップに対しても正しく蛋白質のマップかどうか判断出来た。正しい位相を始点としてこの関数の出力値を最適化していくと平均 2 0 度くらいずれる程度の位相で収まった。正しくない位相を始点にした場合は正解に近付くことなく関数の出力は最大となった。多峰性の強い関数であることが判った。GitHub [mstyoshimur](#) に CNN モデルを含む関連ソフトなど置いている。

PC-II-20

J-PARC MLF における商用クラウドサービスを利用した開発と運用

○岡崎伸生¹, 稲村泰弘², 伊藤崇芳¹, 中谷健²,
鈴木次郎³, 森山健太郎¹, 大友季哉⁴

(¹CROSS・²JAEA J-PARC センター・³KEK 計算科学センター、⁴KEK 物構研)

近年、Amazon Web Services、Google Cloud Platform などの商用クラウドサービスの進歩や使い勝手の向上が著しく、クラウド環境を用いた開発が非常に身近になっている。一方、ハードウェアライフサイクルの短縮化、複雑化による保守スタッフの不足が顕著になり、自分たちで管理できる機器の数を減らさざるを得ない状況で、ハードウェア自体のメンテナンスを省力化できるというメリットもある。

J-PARC MLF でも、数年前から、状況に合わせてクラウド上にシステム等を構築するようになってきた。クラウド環境への移行段階では施設側のメリットが目につくが、ユーザーにとってもメリットがある。ユーザーが通信する際にクラウドサービスの入口ネットワークに到達しさえすれば、開発したサービスを高速に利用することができる、また、ユーザーが契約している領域にデータを直接転送することで、データの持ち運びも容易にするなどが考えられる。

我々、MLF 電脳班(旧計算環境チーム)では商用クラウドサービスを次世代の開発・運用インフラとして、積極的に活用を図っている。本報告では、具体例として、1) リモートによるデータ解析システムを商用クラウドサービス上での構成、および、仮想サーバー10台(合計 640 コア / 2.6TB RAM)を用いたクラスター上での負荷試験の結果、2) クラウドストレージサービスやコンピューティングサービスなどの利用状況および検討状況、3) BL18 千手でのクラウドストレージサービスを用いたユーザーへのデータ配布、4) 今後の展開などを紹介する。

本成果の一部である「リモートデータ解析システムの負荷試験」で使用したクラウド資源は平成 29 年度国立情報学研究所クラウド利活用実証実験において提供された。

PC-II-21

Photon Factory における MR-native SAD パイプラインの開発

○小祝 孝太郎¹・山田 悠介^{1,2}・千田 俊哉^{1,2}

(¹高エネ機構物構研構造生物・²総研大高エネ研究科)

近年タンパク質 X 線結晶構造解析は、スクリーニング用途としても利用されており、その自動化の需要が一層高まっている。そのため多くの放射光施設では、自動測定・解析システムを構築し、ハイスループットで結晶構造を解析する技術開発が行われている。

高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory では、自動結晶交換システム Photon Factory Automated Mounting System (PAM) と、回折実験データベース PF Remote Monitoring System (PReMo) による自動測定・自動データ解析システムが運用されており、創薬のための X 線結晶構造解析基盤を整備している。現行の PReMo は、ビームラインにおいて測定された X 線回折データを XDS と CCP4 package の pointless および aimless を使って自動処理し、得られた反射強度ファイルをユーザーに提供できる。しかしながら、その後の解析工程である、位相決定、モデル構築、精密化は膨大な時間と労力を要するため、その一連のパイプライン化は構造解析をスクリーニングとして大規模に展開する場合には必須である。

こうした現状において、native SAD 法と MR 法を組み合わせた MR-native SAD 法は、既知構造が利用可能で MR 法が適

応可能なタンパク質においてもモデルバイアスのない電子密度図を作成できることから、モデル構築が容易で、構造解析の自動化において優れた手法として期待されている。

今回我々は、単一もしくは複数の XDS_ASCII.HKL、分子置換法に用いる鋳型モデル、標的タンパク質配列ファイルを入力することで、自動で XSCALE と XDSCONV によるデータ処理、MOLREP と REFMAC5 による部分構造の決定、Phaser-EP 並びに CRANK2 を用いた MR-native SAD 構造解析を行うパイプラインを構築した。

本発表では、ケーススタディを用いたパイプラインの実行結果からその有用性を紹介するとともに、今後の Photon Factory に於ける X 線結晶構造解析の自動化に向けての議論を行う。

PC-II-22

KAMO を用いた複数微小結晶データ処理

○山下恵太郎^{1,2}, 平田邦生², 山本雅貴²
(¹東大院理, ²理研 SPring-8)

タンパク質のX線結晶構造解析では数十ミクロン以上のサイズがあれば回折データ収集は現状簡便であることが多い。しかしながら、特に膜タンパク質など高難度試料では数ミクロン程度の微小結晶しか得られないような場合が多くある。近年、X線マイクロビーム技術の進歩により微小結晶からのデータ収集も可能になったが、放射線損傷の問題により、微小結晶1つから完全かつ高分解能なデータを得ることは難しい。そこで、微小結晶を多数用いて、それぞれから5–10° (small wedge)のみを収集し、データを結合して構造解析を行う方法が考えられる。この場合は、より多くの結晶からデータを収集することによって、より高分解能かつ高品質なデータが得られることが期待される。SPring-8 BL32XUでは自動測定システムZOOによって大量のsmall wedgeデータが効率的に収集できるようになった。しかしながら、このような大量のデータを手動で処理することは現実的では無い。そこで、プログラムKAMOを開発した[1]。

KAMOは結晶個別のデータをXDS [2]を用いて自動処理し、格子定数に基づいて分類、空間群を判別、さらに格子定数の類似性または強度相関係数を用いた階層的クラスタリングによって同型性による分類を試み、各クラスタについて異常値を示すフレームおよびデータセットの棄却を行いながらスケール・マージし、最良クラスタの決定を行う。KAMOはGitHub上でオープンソース(New BSD License)で公開されており[3]、既に国内外を問わず利用され、多くの構造解析に貢献している。本発表ではその利用例からいくつか事例紹介を行い、多数の微小結晶に由来するデータ処理のベストプラクティスや、必要なデータ量・データの質などに関して議論を行う。

[1] Yamashita *et al.* (2018) *Acta Cryst. D***74**, 441-449

[2] Kabsch (2010) *Acta Cryst. D***66**, 125-132

[3] <https://github.com/keitaroyam/yamtbx>

PC-II-23

Eisenia fetida 由来酵素の構造安定性と低温活性の相関

○玉田太郎¹、平野優¹、中裕規²、上田光宏²
(¹量研量子ビーム・²大阪府大院生命)

シマミミズ (*Eisenia fetida*) 由来の酵素は 30°C 以下の低温領域でも十分な活性を有する。これらの酵素がなぜ低温領域でも十分な活性を示すのかを立体構造から迫ることを目的として、これまでにシマミミズ由来の 3 種の酵素 (セルラーゼ、マンナーゼ、アミラーゼ) の X 線結晶構造解析を実施し、いずれも 2Å を上回る高い分解能で立体構造を決定した。いずれの酵素においても共通した特徴として、他種由来の酵素に比べて分子表面に数多くの酸性アミノ酸残基が存在していることが明らかとなった。さらに、低温活性発現機構に局所的に迫るために、分子内に架橋されている塩橋に着目した。塩橋は蛋白質分子の構造安定性に直接的に影響している。一方で、蛋白質の構造安定性がその低温活性と関連していることも知られており、「柔らかい」構造が低温側での活性発現に有利であると言われている。ただし、柔らかいということは分子としては不安定要因でもあるため、(仮に低温側での比活性が向上しても) 活性そのものが

低下することが懸念される。塩橋の強さと酵素の安定性および低温側での活性との相関を明らかにするために、分岐型の水素結合を形成している塩橋に着目し (図 1)、塩橋を弱める変異をマンナーゼに施した。その結果、塩橋の強さと低温活性の間に相関があることを示すことが出来た。

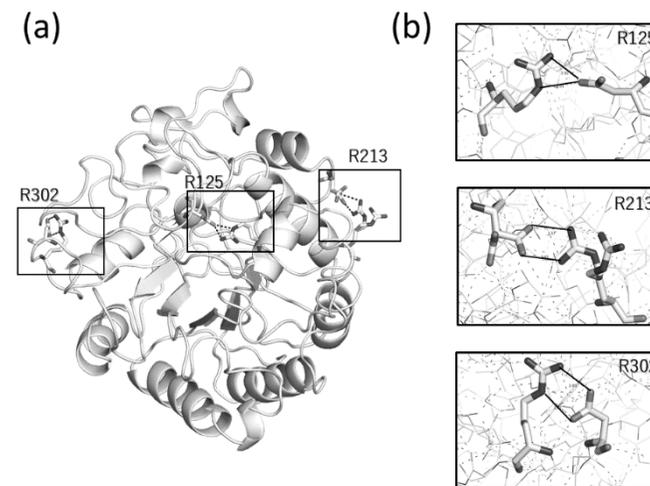


図 1. シマミミズ由来マンナーゼの全体構造 (a) と分岐型の水素結合を形成している塩橋 (b)

PC-II-24

NADH シトクロム b_5 還元酵素の高分解能構造解析

○平野優^{1,2}、栗原和男¹、日下勝弘³、Andreas Ostermann⁴、
木村成伸⁵、三木邦夫⁶、玉田太郎¹

(¹量研量子ビーム、²JST さきがけ、³茨城大フロンティア、
⁴TUM FRM-II、⁵茨城大院理工、⁶京大院理)

NADH シトクロム b_5 還元酵素 (b5R) は、FAD を補欠分子族としてもつ酸化還元タンパク質で、2 電子供与体である NADH から 1 電子受容体であるシトクロム b_5 への電子伝達反応を担っている。電子伝達反応の過程において b5R は二電子還元型、一電子還元型など複数の酸化還元状態を取り、その b5R の酸化還元反応サイクルにおいては補酵素間の水素原子の移動を伴っている。そのため、水素原子および外殻電子密度を含めた高分解能立体構造情報を取得することは、b5R の酸化還元反応サイクルの理解に必要不可欠である。

これまでブタ肝臓由来の b5R において、酸化型については 0.78 Å 分解能、還元型については 1.68 Å 分解能の X 線結晶構造が報告されている[1-3]。本研究では、酸化型については溶媒の水素原子を含めた立体構造情報を取得するために中性子構造解析を行い、還元型について

はより高分解能での構造解析を目指して X 線構造解析を行った。酸化型結晶の中性子回折データ収集は、白色のパルス状中性子を利用する大強度陽子加速器施設 J-PARC の iBIX と、単波長の中性子を利用するドイツの研究用原子炉 FRM II の BIODIFF において行った。2 つのデータセットについて中性子構造解析を行い、FAD 周辺の水分子の水素原子を含めた水素結合ネットワークが明らかとなった。還元型については、タンパク質調製および結晶化の条件を検討し、大型放射光施設 SPring-8 の BL44XU において X 線回折データ収集を行った結果、1 Å 分解能を超える回折点を観測することに成功した。

参考文献 [1] H. Nishida *et al.*, *Biochemistry*, 34, 2763-2767 (1995). [2] M. Yamada *et al.*, *J. Mol. Biol.*, 425, 4295-4306 (2013). [3] K. Takaba *et al.*, *Sci. Rep.*, 7, 43162 (2017).

