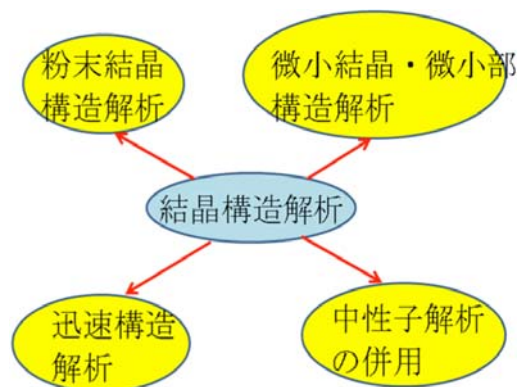


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	1. 構造
中項目	1-3. 構造解析
小項目	1-3-1. 結晶構造解析

概要（200字以内）

単結晶による解析の自動化が進み、分子量100万を超える生体分子の結晶でも解析可能になった。また迅速データ測定による不安定な中間状態の構造も解析されている。今後は粉末結晶の回折データ測定による構造解析の自動化、二次元検出器の開発によりマイクロ秒オーダーの迅速測定装置の開発による時分割測定による反応中間体の解析、X線のマイクロビーム化により、微小部分の構造解析が期待される。中性子解析との併用も必要である。



現状と最前線

近年の結晶構造解析は飛躍的に進歩している。その進歩の原動力は、(1) X線源がX線管球や回転陽極型X線から放射光になりX線強度が増大したこと、(2) CCDやイメージングプレートなどの二次元検出器を持つ回折装置が開発され多量のデータが短時間で測定できるようになったこと、(3) 解析ソフトが整備されたことによっている。その結果、結晶の大きさが従来の0.3mm程度必要とされてきたが、放射光施設では0.01mm程度の結晶まで解析が可能になっている。また解析される分子が100万を超えるウィルスの結晶構造まで可能になってきたことである。現在では結晶化に成功すれば解析はほぼ可能と言われる状況になっている。さらにデータ測定時間が短縮したことにより、短時間で変化する不安定な分子の構造も解析できるようになってきた。低温でのデータ測定を組み合わせることで、不安定な反応中間体の構造や励起状態の構造まで解析されている。さらにX線回折のみでなく、中性子回折による構造解析も可能になってきている。X線解析では位置決定が難しい水素原子の座標を他の重原子と同程度の精度で決められるうえに、重水素と水素原子の区別も可能であるため反応に伴う水素移動の機構も決めることが可能になってきた。スピン状態の判定から磁気構造を決めることも可能である。

上記の単結晶の構造解析だけでなく、粉末結晶の構造解析も可能になってきた。無機結晶で

は構造既知で一部の構造のみ異なるだけであるため、以前から粉末回折データから構造が解析されてきたが、有機結晶では通常結晶構造は未知であるため、近似的な結晶構造を得ることが困難であり、粉末解析は試みられてこなかった。近年は結晶構造の推定するアルゴリズムが確立し、かなり複雑な未知構造も解析可能になってきた。これは粉末パターンの分解能が向上したため、有機結晶のように対称が低くても粉末回折パターンの指数づけが可能になったことと、高角度まで回折パターンまで精度良く観測できるようになったためである。

このような有機結晶におけるX線回折や中性子回折による反応中間体の解析、その時分割測定はタンパク分子の反応機構の解明にも応用されるであろう。また有機粉末結晶の構造解析は粉末タンパク結晶の解析にも応用されるであろう。

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

解決が最も急がれる課題は有機粉末結晶の構造解析である。装置や解析ソフトの開発と同時に放射光施設での測定の効率化が望まれる。さらに迅速X線測定による不安定中間体の構造解析が不可欠である。とくに非可逆反応過程の中間体の解析が必須である。このためには感度の良い二次元検出器の開発が不可欠である。X線ビームのミクロンオーダーに絞り、微小結晶や結晶の微小部分の構造解析を可能にすることが望まれる。J-PARCにおける中性子回折による結晶解析の自動化を開発する。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

自動粉末解析ソフトの開発により、単結晶と同程度に容易に構造解析を可能にする。マイクロ秒オーダーの迅速測定によって結晶で進行する反応の時分割測定を可能にする。

キーワード

有機微結晶解析、迅速測定、マイクロビーム、反応中間体の構造、中性子構造解析

(執筆者： 大橋裕二)