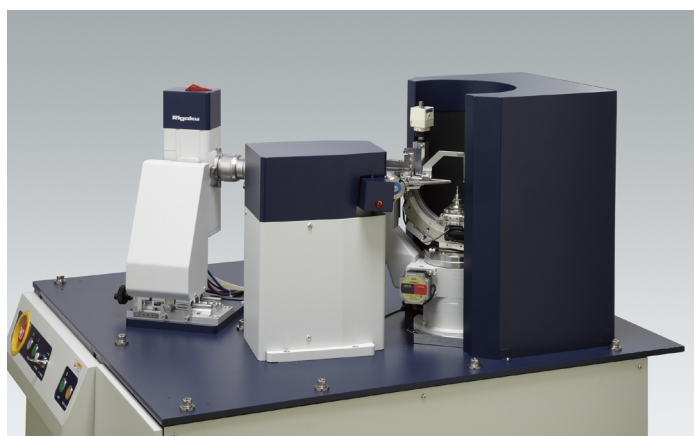


2線源搭載 湾曲イメージングプレート単結晶自動X線構造解析装置 DualSource RAPID II



1. 装置の特長

1.1. DualSource RAPID II

DualSource RAPID IIは2種類の封入管を搭載し、2波長の測定に対応したイメージングプレートのシステムです。Cu線源にはマイクロフォーカス管を採用し、Mo線源には3 kWタイプの封入管に湾曲モノクロメーターSHINEを搭載しています。1つの装置で、管球を入れ替えることなく2波長のデータ取得が可能のため、多様な試料を扱うユーザーに特におすすめです。

表1に主な仕様を記載します。

Cu線源は有機化合物の絶対構造決定や大きな格子をもつ試料の測定に適しています。一方、Mo線源では、X線の吸収が大きい試料の測定や、精密構造解析

などの高分解能測定にも応用が可能です。また、イメージングプレートの特長である大きな検出面積によって、広範囲のデータを短時間で測定することができます。Mo線源を使用すれば0.45 Å程度の分解能データを取得することができ、精密構造解析に必要なデータも短時間で取得が可能です。このように、2波長の線源とイメージングプレートを組み合わせることによって、様々な測定に1台の装置で対応します。

1.2. Cu線源

Cu線源にはマイクロフォーカスタイプのMicro Max-003を搭載しています。X線出力は30 Wながら、結晶サイズが0.1 mm角以下の試料に対しては、5.4 kWローター管以上のパフォーマンスを発揮します。また、省電力で管球寿命が長いので、装置設置後のコストパフォーマンスにも優れています。

1.3. Mo線源

Mo線源は3 kWの封入管に集光素子SHINEを組み合わせています。通常のグラフィイトモノクロメーターに比べて、3倍程度のX線強度のビームが照射できます。コリメーターは3種類(φ0.3 mm, φ0.5 mm, φ0.8 mm)付属し、結晶サイズに応じて変更することができます。

2. 測定例

低分子単結晶構造解析に加え、タンパク質から粉末、繊維試料の回折測定まで、その応用範囲の広さがDualSource RAPID IIの特長です。

表1. DualSource RAPID IIの主な仕様。

X線源	Cu	Mo
最大定格出力	30 W	3 kW
光学系	分解能可変X線集光ミラー VariMax	湾曲グラフィイトモノクロメーター SHINE
ゴニオメーター	1/4 λ ゴニオメーター	
カメラ長	127.4 mm	
2θ測定範囲	−60°～+144°	−90°～+114°
ダイナミックレンジ	1.05×10 ⁶	
検出面積	460 mm×256 mm	

2.1. 2波長測定による単結晶構造解析

2種類のX線源を搭載したDualSource RAPID IIは、ソフトウェア上からの操作により、目的の試料に最適な波長へ切り替えることができます。X線管球の交換に要する時間を短縮できることから、利用者が多い共同利用施設やサテライトラボでの効率的な運用が期待できます。

Cu線源とMo線源を用いたNi錯体の測定条件および構造解析の結果を表2に示します。測定時間を優先する場合はCu線源、解析精度を優先する場合にはMo線源での測定が有効です。また、2波長での測定を必要とする場合には連続して測定することができ、結晶を再度センタリングする必要はありません。

表2. Ni錯体の測定条件と解析結果。

X線源	MoK α	CuK α
結晶サイズ(mm)	0.30×0.30×0.26	
露光時間 (秒/°)	10	
振動角(°)	3	30
測定イメージ数	74	30
全測定時間(h)	2.7	1.5
最大分解能(Å)	0.83	
格子定数	a=8.30 Å, b=8.81 Å, c=9.27 Å, $\alpha=117.80^\circ$, $\beta=94.01^\circ$, $\gamma=92.63^\circ$, V=595.5 Å ³ , Z=1	
空間群	P-1 (#2)	
R _{merge} (%)	1.55	5.09
R _i (%)	2.62	3.85
wR(%)	6.37	9.78
GOF	1.071	1.054
独立な反射数	2140	2138
Completeness (%)	98.3	98.0

2.2. 極微小結晶を用いたキラル分子の絶対配置決定

図1に示すように、MicroMax-003マイクロフォーカスX線管球(Cu線源)を使用することにより、微小な有機結晶であっても、高角側まで十分な強度の回折ピークが得られます。Keramamine C合成中間体⁽¹⁾(図2)の構造解析の結果、Flackパラメータは0.00($\sigma=0.17$)となり、絶対配置も判定できています(表3)。

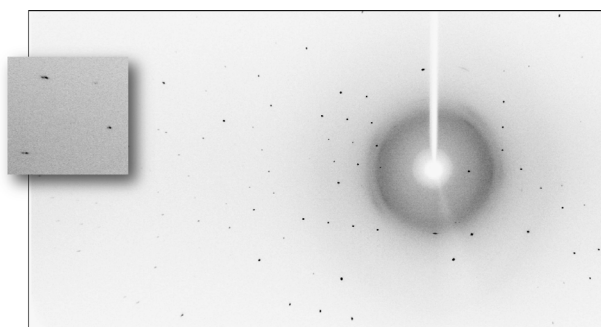


図1. Keramamine C合成中間体の回折イメージ。

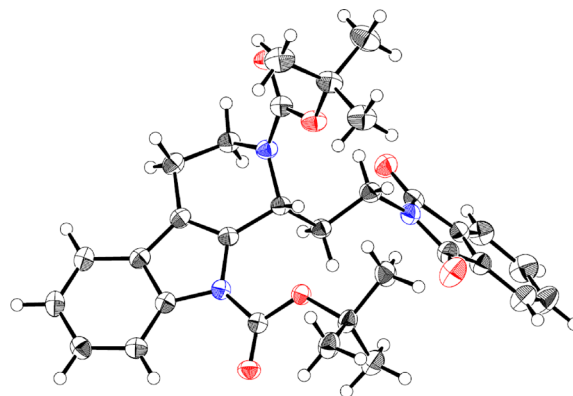


図2. Keramamine C合成中間体の分子構造図(ORTEP)。

表3. Keramamine C合成中間体の測定条件と解析結果。

X線源	CuK α
結晶サイズ(mm)	0.09×0.05×0.03
露光時間 (秒/°)	120
振動角(°)	5
格子定数	a=11.4197(2) Å, b=11.8949(2) Å, c=12.4088(2) Å, $\alpha=70.775(5)^\circ$, $\beta=66.477(5)^\circ$, $\gamma=76.942(5)^\circ$, V=1450.58(8) Å ³ , Z=2
空間群	P1 (#1)
R _{merge} (%)	3.78
R _i (%)	4.80
Flack parameter	0.00 (17)
Completeness (%)	98.4

2.3. タンパク質の構造解析

最長軸が150 Åであるタンパク質結晶の回折測定も可能です(図3)。回転対陰極システムVariMax with RAPIDに比べると(分解能2.0 ÅでR_{merge}=4.4%)、強度が弱いため露光時間がかかり、分解能もやや劣りますが、問題ない程度のR_{merge}で回折データが得られています(分解能2.3 Å, R_{merge}=4.8%)。サウマチンの結晶構造は、ヨウ素をソーキングしたI置換体結晶を用いたSAD法により決定しました(図4)。

2.4. 粉末試料の定性分析

わずか1 mgの粉末試料で定性分析を行うことができます。 β 型スルファニルアミドは、加熱溶融することによって高温で安定な γ 型に転移することが知られています。ガラスキャピラリーに充填したスルファニルアミド粉末を27°Cおよび130°C条件下で測定すると、回折パターンに違いが見られました(図5)。図6に示すように、実験により得られた粉末回折パターンと単結晶構造解析に基づく計算上の回折ピーク位置・強度を比較すると、加熱処理により β 型から γ 型へ相転移していることがわかります。

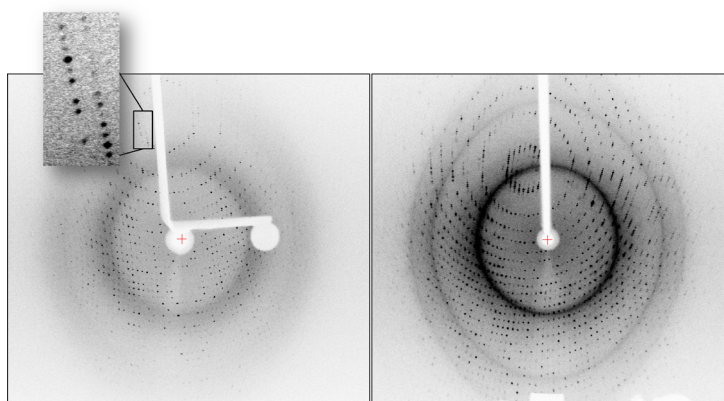


図3. DualSource RAPID II (左図) および VariMax with RAPID (右図) で測定したサウマチンの回折イメージ。

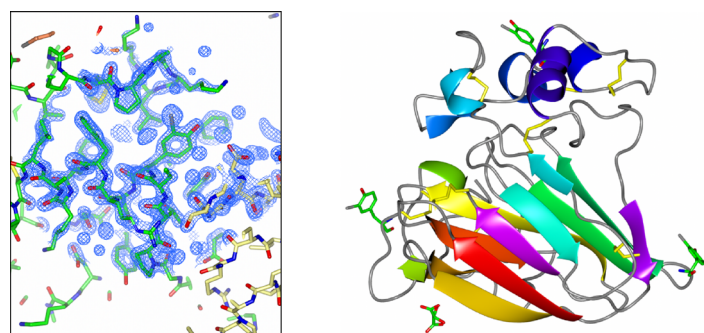


図4. サウマチンの電子密度図と分子モデルの重ね合わせ (左図) およびリボンモデル図 (右図)。

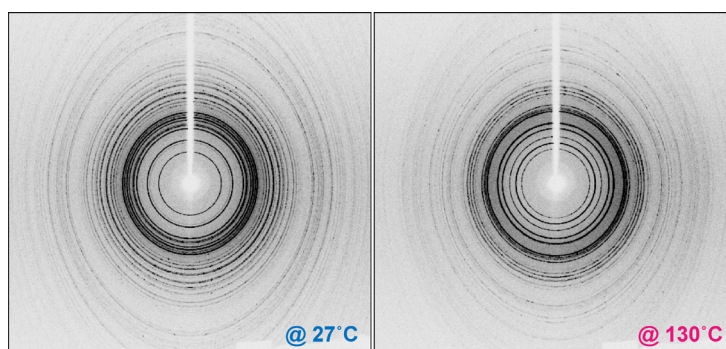


図5. 27°C (左図) と 130°C (右図) 条件下でのスルファニルアミド粉末の回折イメージ。

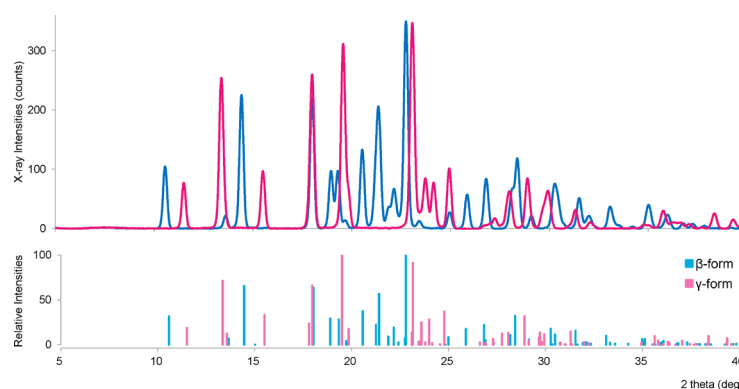


図6. (上段) 27°C (—) および 130°C (—) 条件下でのスルファニルアミドの粉末回折パターン。
(下段) β 型 (—) および γ 型 (—) スルファニルアミドの単結晶構造解析に基づく計算上の回折ピーク位置と強度。

参考文献

- (1) H. Ishiyama: *Heterocycles*, **86** (2012), 1009–1014.