

(様式 1-1)

提出日：2025 年 5 月 9 日

2024 年度 大阪大学蛋白質研究所 拠点事業

研究成果報告書

(1) 事業名（下記より該当事業名を選択し、ほかは削除してください。）

MicroED

(2) 研究代表者

氏名：石割文崇

所属機関名・部局名・職名：大阪大学・大学院工学研究科・准教授

(3) 研究課題名（申請時に記載したものと同一課題名を記入してください。）

MicroED によるラダー型有機分子の結晶構造解析

(4) 蛋白質研究所受入担当教員

教員名：中根崇智 准教授、川本晃大 准教授、栗栖源嗣 教授（研究室名：蛋白質結晶学研究室）

(5) 研究成果の概要

ラダー型の有機分子はその剛直な骨格から特徴的な物性を示す。研究代表者のグループではこれまでに様々なラダー型有機分子を開発しており、その中で通常の X 線構造解析では測定できないほど小さい結晶が得られることがあり、その際に共同利用の microED で結晶を測定していただき、いくつかの構造解析に成功している。ここではトルキセンファイバー結晶の構造解析について説明する。トルキセンは 1889 年に合成されたが、そのごく最近、Han、Petrukhina、Zhou らによって、昇華により得られた無置換トルキセンの単結晶構造が報告された。結晶構造内でトルキセンは、slipped herringbone 構造を有し、トルキセンの π 平面が 3.48 Å と少し長い距離で a 軸方向に π スタックした 1 次元カラム構造を形成しており、電荷輸送の観点から興味深い構造であった。さらに興味深いことに、無置換トルキセン単結晶の空間群は、極性を持つ Sohncke 群である $P2_1$ 空間群であり、キラルかつ極性の結晶を与え得るが、結晶内でトルキセンが逆方向を向いたディスオーダーが約 50% 存在するというものであった。 $P2_1$ 空間群は、空間群自体はキラルではないため、分子が逆方向を向くことで結晶のキラリティーや極性の向きが反転し、逆方向を向いたトルキセン分子を 50% 含む結晶はラセミ体であると考えられる。我々の研究グループでも無置換トルキセンの単結晶構造解析に向けて検討を行っていたところ、トルエン/ジクロロメタンのトルキセン溶液を加熱状態から冷却することで、mm オーダーの非常に長い、弾性変形を示すファイバー状の結晶を与えることを見出した。このファイバーを粉砕し、microED 測定を行うと、disorder が見られない解析結果を得ることができた。これは、microED で測定する結晶サイズもしくはビーム径の範囲においては、ホモキラルなドメインを形成している可能性が示唆された。またそのほかにも、捩れ構造を有するラダー型の新規分子で、単結晶 X 線構造解析が困難だった微小結晶が、microED 測定が可能であり、そのコンフォメーションが明らかとなった。現在は、上記の 2 つの成果に関して、論文作成中である。