

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2014/2/14
課題番号 Project No. 2012AM0010 実験課題名 Title of experiment アミノ酸の中性子線粉末分析 実験責任者名 Name of principal investigator 柏木 立己 所属 Affiliation 味の素株式会社イノベーション研究所	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA(BL20) 実施日 Date of Experiment 2012年10月30~31日

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
<ul style="list-style-type: none"> ・試料名: L-グルタミン酸ナトリウム 1水和物(MSG) ・化学式: $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COONa}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ・物理的形態: 粉末

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
--

MSG の中性子粉末回折データを、J-PARC MLF の BL20(iMATERIA) で収集した。試料は、内径 6 mm のバナジウム円筒容器に 48mm の高さまで詰めて、測定に供した。2 時間、2 時間、3 時間、3 時間の 4 回に分けて、計 10 時間の露光時間で、回折データを収集した。波長依存性の補正等を実施した後、4 回分のデータをマージし、構造解析用データとした。SPring-8 BL26B1 にて MSG の X 線粉末回折データも収集した。試料は、直径 0.5mm のガラスキャピラリに封入し測定に供した。X 線の波長を 1.000 Å に設定し、試料から R-AXIS V 型イメージングプレート検出器までの距離 330mm、振動角 80.0°、露光時間 80 秒の条件で測定を実施した。図 1 に、MSG の中性子粉末回折データ(背面バンク)、X 線粉末回折データを示す。

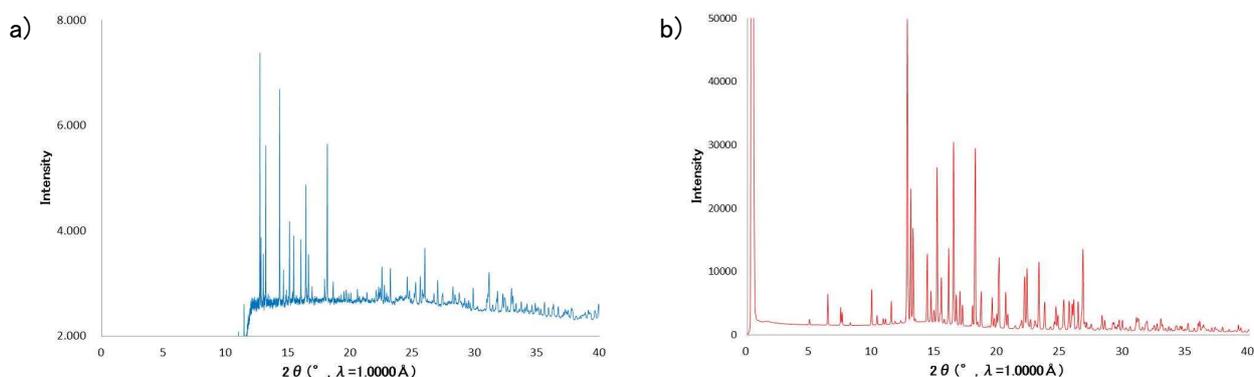


図 1 MSG の粉末回折図形。a) 中性子粉末回折図形 (SPring-8 のデータとの比較のため、横軸は波長 1 Å での 2θ 値に換算して表示してある)、b) X 線粉末回折図形。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

これらのデータを用いて MSG の粉末結晶構造解析を実施した。解析にはプログラム FOX¹⁾を用いた。粉末 X 線データに関しては 28.6~1.5 Å 分解能、粉末中性子データに関しては iMATERIA 背面バンク検出器で観測した 4.8~1.5 Å 分解能のデータを用いた。MSG の結晶構造は X 線単結晶構造解析により既に決定されている(図 2、空間群 P2₁2₁2₁、a = 15.237 Å、b = 17.937 Å、c = 5.562 Å)²⁾。まず粉末回折データのバックグラウンドを除去後、X 線単結晶構造解析の格子定数を初期値として Pawley 法³⁾により各種パラメータを精密化した。ab initio 構造解析では 1000 回の試行を繰り返し、各処理の結果を、評価スコアを参考にしながら、X 線単結晶構造解析(正解)の結果と比較することにより、構造解析の成否を判断した。

まず X 線粉末結晶構造解析を実施したが、全く正解には至らなかった。次に中性子粉末結晶構造解析を実施した。上位 5 解では、ナトリウムイオンや水分子は殆どアサインできなかったが、全ての L-グルタミン酸分子の構造決定に成功した。これらの結果は、水素原子を含む二面角を分子内に多く有している有機化合物では、中性子粉末結晶構造解析の構造決定能が X 線よりも優れている可能性があることを示唆している。

続いて中性子と X 線を併用した粉末結晶構造解析を、両データのウェイトを均等にして実施した。その結果、上位 5 解では L-グルタミン酸分子が 9 割の確率で構造決定され、ナトリウムイオン、水分子も各々 7 割、4 割の確率で正しくアサインされた。これらの結果は、中性子・X 線を併用した粉末結晶構造解析を実施すれば、水分子・金属イオン等の付加物の構造決定成功率が改善される可能性を示している。最後に中性子粉末データのウェイトを高めて中性子・X 線を併用した粉末結晶構造解析を実施した。結果、上位 5 解では全ての L-グルタミン酸分子が構造決定され、ナトリウムイオン、水分子も共に 9 割の確率で正しくアサインされた。上位 4 解では、ほぼ完全な MSG の結晶構造決定に成功し、特に第 1 位解は、評価スコアだけでなく、正解に対する構造の一致度も最良であった(図 2)。この最良解の正解に対する原子位置のずれは、全原子の RMSD 値が 0.230 Å、L-グルタミン酸分子が 0.180 Å (2 分子の RMSD 値の平均)、ナトリウムイオンが 0.115 Å (2 原子の平均)、水分子の酸素原子が 0.234 Å (2 原子の平均)、水分子の水素原子が 0.487 Å (4 原子の平均))であった。水の水素原子の位置も水素結合のジオメトリを十分満足する精度で決定できた。中性子と X 線を併用した粉末結晶構造解析は、両データのウェイトを最適化すれば、水和物結晶等の複雑な系の解析、水和水の水素原子の構造決定等、粉末結晶構造解析の高度化に非常に有用であることが確認された。

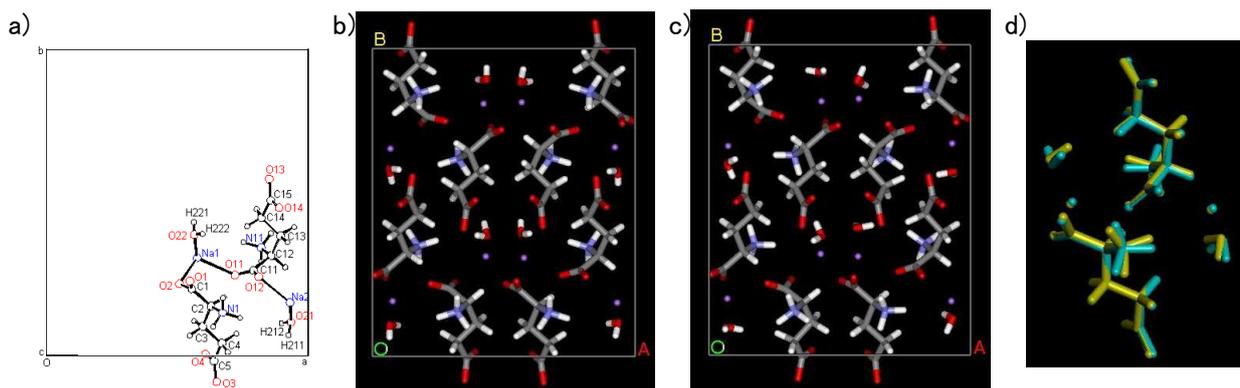


図 2 MSG の結晶構造。a) X 線単結晶構造の非対称単位(L-グルタミン酸分子、ナトリウムイオン、水分子、各 2 個)。b) X 線単結晶構造のパッキング図。c) 中性子・X 線粉末結晶構造解析の最良解のパッキング図。d) X 線単結晶構造(水色)と中性子・X 線粉末結晶構造解析の最良解(黄色)の重ね合わせ図。

参考文献: 1) V.Favre-Nicolin *et al.* (2002) *J. Appl. Cryst.*, **35**, 734. 2) C.Sano *et al.* (1989) *J. Analytical Sciences*, **5**, 121. 3) G.S.Pawley (1981) *J. Appl. Cryst.*, **14**, 357.

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語可)

The following sheet is for internal use only. Description in Japanese is acceptable.

○論文等による成果発表の予定 (Your publication plan)

a) 発表形式 ^(*1) Publication style ^(*1)	b) 発表先(誌名、講演先) ^(*2) Publication/Meeting information ^(*2) (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 ^(*3) Date of paper submission or presentation ^(*3)
原著論文	未定	3か月以内

【記入要領】(Instructions)

- (*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。
Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*
- (*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。
Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.
- (*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)
Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)