

# SPring-8利用結果報告 --低分子微小結晶の精密解析--

山口健太郎<sup>1</sup>

川幡正俊<sup>1</sup>, 東屋功<sup>1</sup>, 榎飛雄真<sup>1</sup>

片桐幸輔<sup>1</sup>, 檀上博史<sup>2</sup>

1徳島文理大学香川薬学部, 2甲南大学理工学部

本日はこのようなシンポジウムに報告させていただきありがとうございます。オーガナイザーの先生方および薬学会の皆様にお礼申し上げます。

本発表はSPring-8利用報告といたしまして、我々が取扱ってまいりました有機結晶の中で、

実験室では解析困難な微小で不安定な結晶の、高輝度放射光による解析例についてご報告申し上げます。

# 発表内容

## 1. SPring-8利用測定の特徴

## 2. 実際の結晶解析例

今回2つの項目に分けて報告させて頂きたいと思います。

1つは実験室系装置と比較したSPring-8(BL38B1)の特徴, もう1つは実際に我々がSPring-8(BL38B1)で測定した結晶データの一部を報告させて頂きます。

それでは1つ目, SPring-8利用測定の特徴について述べていきたいと思います。

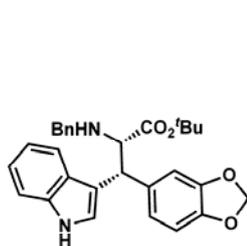
## 測定対象

生理活性が期待される合成化合物  
天然から抽出・単離された化合物  
機能性が期待される合成化合物  
超分子化合物その他

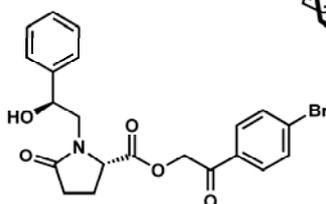
分子量

150 ~ 500 ~ 1000 ~ 3000 ~

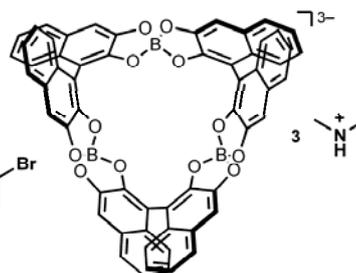
低分子 ~ 中分子 有機結晶



天然物合成中間体 471



天然物誘導体 446



機能性分子 1114

まず、我々が普段実験室で扱っている単結晶について述べておきたいと思います。

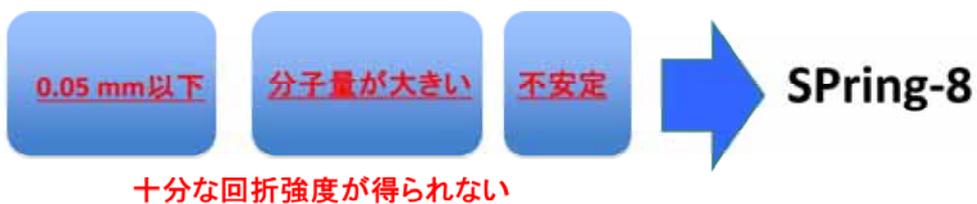
我々は生理活性が期待される合成化合物、天然から抽出・単離された化合物、機能性が期待される合成化合物といった有機化合物を扱っており、その分子量は150〜大きいものは3000を超えるものもあります。

こちらに示すような天然物合成中間体、天然物誘導体、機能性分子が挙げられます。

## 実験室系装置での測定

Bruker APEX II CCD  
Mo線源 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )  
カメラ長 60.8 mm

結晶の大きさ	分子量	測定温度	プロセス・解析プログラム
0.05 – 0.5 mm	150 ~ (3000)	90 ~ 300 K	Bruker APEX II, Shelx



我々の実験室の装置ならびに一般的な測定条件を示します。

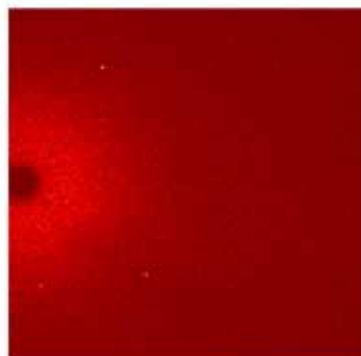
主に液体窒素吹きつけ装置を備えたBruker APEX II CCD回折計を使用して測定を行い、shelxを用いて解析を行っています。

ほとんどの単結晶は0.05 ~ 0.5 mmの結晶の大きさ、分子量150 ~ 1000位ですのでAPEX IIの装置で主に直説法を用いて構造解析を行うことができます。

しかし、どうしても、大きい単結晶が得られない、あるいは分子量が大きく不安定な為に十分な回折が得られない場合があります。このようなサンプルについて、我々はSPring-8の強いX線を用いて測定を行いました。

## 実験室系の限界と放射光による改善

化合物 A ( $C_{16}H_{19}NO_2S = 289$ )  
0.05 x 0.05 x 0.03 mm  
実験室

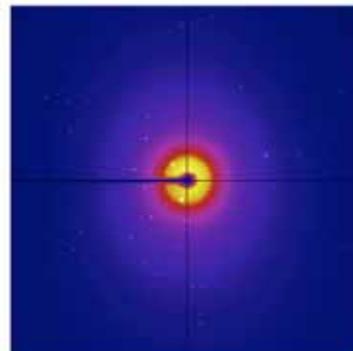


100 K  
 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$   
60 s / frame  
Camera Distance 60.8 mm



強いX線  
(SPring-8)

BL38B1



298 K  
 $\lambda = 0.70 \text{ \AA}$   
3 s / frame  
Camera Distance 75 mm

十分な回折強度が得られない

こちらに示した化合物A, 分子量289の非常に小さい0.05 x 0.05 x 0.03 mmの単結晶の実験室装置とSPring-8, BL38B1で測定した回折イメージを示します。

実験室装置では実験室系で行える一番強い回折強度が得られる条件, 100 K露光時間60 sでも, 低角側に数点しか回折像が見られないのに対し, BL38B1では, 室温で露光時間3 sで十分な回折像が見られます。

このことから微小単結晶の構造解析にSPring-8の強いX線が大変有用であることがわかります。

しかし, 実験室系で測定可能な大きな単結晶をSPring-8で測定した場合には, 逆に結晶表面や中の僅かな傷も回折像に反映されてしまう為に全ての単結晶がSPring-8で足りる, というわけではないと我々は考えております。

## 実験室と放射光施設の装置の主な違い

	実験室	BL38B1
	Bruker APEX II CCD Mo線源 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) カメラ長 60.8 mm	Quantum 210 ADSC CCD 放射光 ( $\lambda = 0.70 \text{ \AA}$ ) <u>波長変更可</u> カメラ長 75 mm ~ 150 mm <u>変更可</u>
結晶の大きさ	0.05 – 0.5 mm <u>0.05 mm以下では 十分な回折強度が 得られない</u>	最小辺 0.05 mm以下 <u>0.05 mm以上では Mosaicityが大きくなる ことが多い</u>
分子量	150 ~ (3000) <u>分子量が大きくなる と十分な回折強度 が得られない</u>	制限なし

実験室とSPring-8(BL38B1)での測定の主な違いを示しました。

実験室装置では通常Mo線源で波長を固定し、カメラ長も低分子有機結晶を測定することが主であることから60.8 mmに固定しています。

SPring-8(BL38B1)では通常は実験室系に近い0.70 Åの波長を使用し、測定目的にあわせてその場で波長を変更しています。また、カメラ長も通常は75 mmで測定していますが、適宜離して測定しています。

結晶の大きさは実験室では0.05 mm以下になると十分な強度の反射が得られなくなりますが、SPring-8(BL38B1)では逆に0.05 mm以下の結晶の方が良好な回折が得られる傾向があります。

分子量については実験室系ではおおよそ3000位のものまでしか良好な反射が得られませんが、SPring-8(BL38B1)ではこの点では特に制限はありません。

## 放射光のメリット

### 強力X線

- 小さい結晶 → <0.1mmサイズの結晶で測定が可能
- 巨大分子・超分子の結晶 → 分子量が大きくても解析精度が得られる
- 相転移を示す微小結晶 → 室温で十分な回折が得られる

### 可変波長・カメラ長

- 確実な絶対配置決定 → 重原子の異常分散に合わせた波長で、優位なバイフット対の差が得られる
- 部分的データ収集 → 最終構造にたどりつかなくても、結晶系、格子定数、空間群、途中構造の知見が得られる

### 極小ビームサイズと一軸回転によるデータ収集

- 凝集した(ウニ状)結晶 → 結晶先端部だけにX線を照射して測定可能
- キャピラリー封入した不安定結晶 → 動作範囲が限定されるので結晶位置のズレが少ない

SPring-8, BL38B1の低分子有機結晶を扱う我々にとってのメリットを挙げます。

まず、非常に強いX線を用いているということで、0.1 mmサイズ以下の結晶でも測定が可能、分子量の大きい化合物でも良好な解析精度が得られる、相転移を示す微小結晶であっても室温で十分な回折が得られることがあります。

また、BL38B1は波長、カメラ長の変更がパソコン上で容易に行うこと出来、絶対配置決定の為に波長変更、測定が迅速に行えます。また、カメラ長を変えることで超分子化合物の精密とはいかないまでも、結晶系、格子定数、空間群、途中構造までを知ることが出来ます。

実際の測定のノウハウ的なところになりますが、小さいビームサイズ、一軸回転でデータ収集を行うことから針状微小結晶が密集したウニの様な結晶群も照射部分を選ぶことで測定が可能です。また、キャピラリー封入した不安定結晶も結晶位置のズレが少なく良好に測定が出来ます。

# 発表内容

## 1. SPring-8利用測定の特徴

## 2. 実際の結晶データ

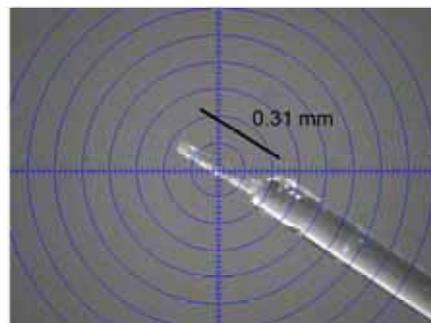
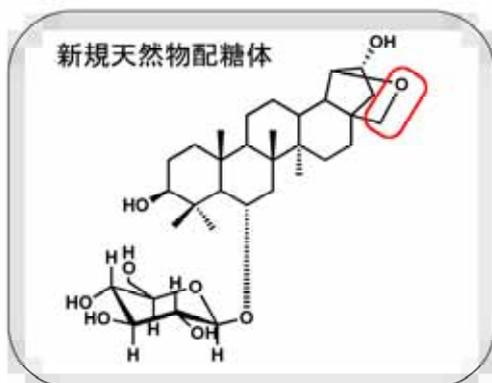
測定期間・回数： 2008A期～2009B期計11回

次に今回の報告の2つ目、我々が課題申請を行い、採択された2008A期から2009B期の11回で測定して得た結晶データの1部を紹介します。

# 実験室装置とBL38B1 の比較

まず、同一結晶について実験室装置とBL38B1で比較を行いましたのでそれについて紹介します。

## 結晶解析例 (1)



colourless needle  
0.31 x 0.03 x 0.03 mm

2次元NMR: 酸素原子の位置を確実に決定できない  
天然抽出物で微量のため大きな結晶が得られない  
糖部の立体配置よりアグリコンの絶対配置が決定出来る

この化合物はある植物の葉から単離されてきたものです。

配糖体はアグリコン部分の絶対配置を糖の部分の立体配置を利用することで決定することが出来ますので、単結晶が得られ、単結晶X線構造解析が行えると大変貴重な情報が得られます。

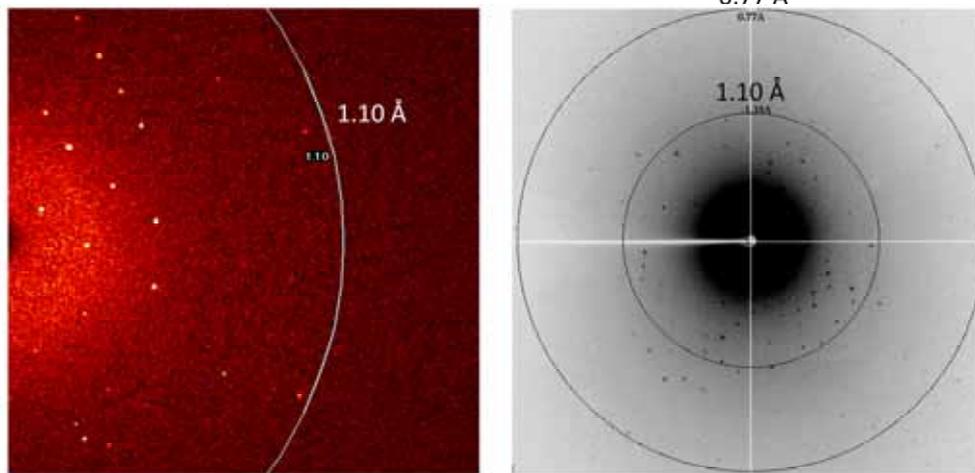
しかし、この化合物は極微量しか得られず、得られた単結晶もこちらに示すように0.31 x 0.03 x 0.03 mm<sup>3</sup>と非常に小さいものでした。

また2次元NMRではおおよそこちらの酸素原子の決定は出来ていたものの、不安が残っていました。

この結晶については実験室装置、SPring-8両方で最終データがえられましたのでその結果について示します。

# 結晶解析例(1)

実験室装置とBL38B1の比較



実験室装置

BL38B1

	測定温度 (°)	波長 (Å)	カメラ長 (mm)	露光時間 (s/frame)	測定時間 (h)	resolution (Å)
実験室系	-123	0.71073	60.8	60	13	1.1
BL38B1	20	0.7	75	20	1	0.68

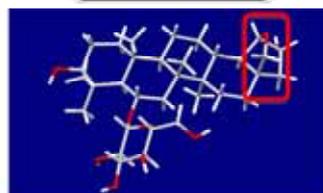
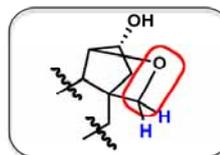
左が実験室系, 右がSpring-8での回折画像です.

実験室系では-123度, 露光時間60秒で測定時間13時間をかけて1.1Å までの分解能のデータを得るのが精一杯でしたが, 放射光では室温で露光時間20秒で測定時間1時間で0.68Åまでの分解能のデータを得ることが出来ました.

# 結晶解析例(1)

結晶データの比較

	実験室系	BL38B1
Size (mm <sup>3</sup> )	0.31 x 0.03 x 0.03	
Crystal System	Triclinic	
Space Group	P1	
Z	2	
Temperature (°C)	-123	20
$\lambda$ (Å)	0.71073	0.70
a (Å)	8.968(6)	8.693(5)
b (Å)	12.821(8)	12.853(5)
c (Å)	14.769(10)	14.781(5)
$\alpha$ (°)	100.612(7)	100.941(5)
$\beta$ (°)	91.409(8)	91.113(5)
$\gamma$ (°)	102.824(9)	103.604(5)
V (Å <sup>3</sup> )	1623.6(19)	1572.4(12)
resolution (Å)	1.1	0.68
R <sub>1</sub> (all data)	0.1390	0.0823
wR <sub>2</sub> (I > 2 $\sigma$ (I))	0.1647	0.1456
GOF	0.950	1.056



分解能がよくH原子  
と思われるピークを確認

↓  
O原子の位置決定

実際の解析データです。

放射光を利用することでR値は10%を切り、さらに分解能もよいことから2次元NMRで位置が不安だった酸素原子が、隣のメチレン水素2分子と思われるQピークが確認されたことで決定出来ました。

また、グルコースの立体配置からアグリコンの絶対配置も決定出来ました。

# BL38B1の特性を利用した 絶対配置決定実験

次にBL38B1の特性, 特に迅速に波長変更が可能であることを利用した絶対配置決定の実験を行いましたので報告します.

## 結晶解析例 (2)

重原子の異常分散効果による絶対配置決定

重原子法による正確な絶対配置決定



異常分散効果が十分に期待出来る波長の選択

通常 Mo線源(0.71 Å)



実験室系

吸収端に近いより長い波長Cu線源(1.54 Å)に変える必要あり

**BL38B1** 操作画面上で簡便, 迅速に波長切替可能  
0.70 Å ~ 1.90 Å

重原子の異常分散効果による分子の絶対配置決定を行うには異常分散効果が十分に期待出来る適切な長い波長を選ぶことが重要です。

通常, 実験室ではMo線源を利用しており, MoのKa線では有機化合物中に含まれるSi, P, S, Cl, の様な重原子の異常分散効果は小さく, 精密に絶対配置決定を行うにはより長い波長のCu線源に変える必要があります。

しかし, Cu線源に変え, 測定することは現実問題として大変な労力と時間が必要となり, 極力避けたいことであります。

そこでBL38B1ではパソコンの操作画面上で簡便, 迅速に波長を変えることが出来ることから, この特性を利用して絶対配置の決定に関する実験ならびに測定方法を行いました。

## 結晶解析例 (2)

S原子の異常分散効果から絶対配置決定

【方法】

1.  $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$  で測定, 解析を行い, 最終原子座標を得る



分解能のよい精密構造解析用データ

2. 連続して  $\lambda = 1.3 \text{ \AA}$  で測定し, 得られた反射データと  $0.7 \text{ \AA}$  で決めた最終原子座標を用いて構造精密化し絶対配置決定



優位なバイフット対の差を得, 絶対配置を決定するデータ

**0.7  $\text{\AA}$  : 構造解析用データ**   **1.3  $\text{\AA}$  : 絶対配置決定用データ**

目的はS原子の異常分散効果を利用して絶対配置の決定を行うことです。

方法はまず, 波長  $0.7 \text{ \AA}$  で分解能のよい精密構造解析用データから最終原子座標を得ます。

結晶はそのままにして波長  $1.3 \text{ \AA}$  に変更後, 連続して異常分散効果が期待出来る回折データを得ます。

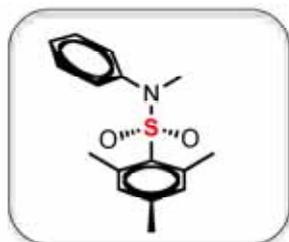
この反射データと  $0.7 \text{ \AA}$  で決定した最終原子座標を用いて構造精密化を行いバイフット対の差から絶対配置を決定しました。

$0.7 \text{ \AA}$  では精密構造解析用のデータ,  $1.3 \text{ \AA}$  では絶対配置決定用のデータを得ることを目的としています。

次に実際の結晶データを示します。

## 結晶解析例 (2)

### ① 自然分掌するスルホンアミド



(C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S = 289)



0.05 x 0.05 x 0.03 mm

#### 【測定条件】

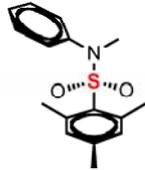
波長 (Å)	カメラ長 (mm)	露光時間 (s/frame)	振り角 (° /frame)	φ (°)	測定時間 (min)
0.7	75	2	1	180	6
1.3	75	1	3	180	1

我々がSpring-8で標準結晶として測定している自然分掌するスルホンアミドです。  
実際に測定した結晶です。

測定条件は波長0.7 Åで露光時間2秒, 振動角1度, 総枚数180枚, 測定時間6分, 波長1.3 Åで露光時間1秒, 振動角3度, 総枚数60枚, 測定時間1分で, 合計測定時間10分弱と極めて短時間で2つの波長での測定データを得ることが出来ました。

## 結晶解析例 (2)

自然分掌するスルホンアミドの結晶データ



Formula, F. W.	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S, 289.39	
Crystal System	Orthorhombic	
Space Group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
<i>a, b, c</i> (Å)	9.961(5), 10.651(5), 13.963(5)	
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1481(1)	
<i>Z</i>	4	
Wavelength (Å)	0.7	1.3
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.0324	0.0432
Reflection No.	13760	2004
Correct	1839	541
Incorrect	893	146
Correct / Incorrect	2.1	3.7
Flack Parameter	0.00(5)	0.000(6)

こちらが最終データです.

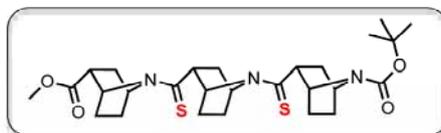
R値はどちらもよい値です.

バイフィット対について見てみますと, 波長0.7 Åの時は正と偽の比が2.1ですが, 1.3 Åの時は3.7とより優位な差が見られ, この方法が有用であることがわかりました.

次に結晶構造未知の化合物で測定を行いました.

## 結晶解析例(2)

### ② チオアミドオリゴマー



colourless plate 0.20 x 0.03 x 0.01 mm

結晶が小さいため、実験室系では全く反射が見られない

#### 【測定条件】

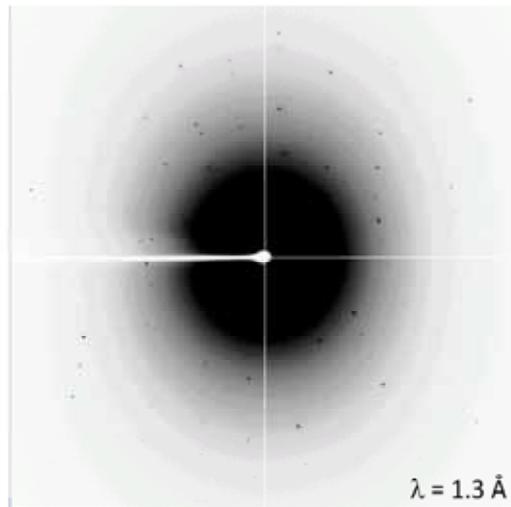
波長 (Å)	カメラ長 (mm)	露光時間 (s/frame)	振り角 (° /frame)	$\phi$ (°)	測定時間 (min)
0.7	75	20	1	180	60
1.3	75	10	1	180	30

チオアミドが2個連結したオリゴマーで測定を行いました。この化合物は結晶性が悪く、また、得られる結晶も0.20 x 0.03 x 0.01 mmと小さいため、実験室系の装置では全く反射がみられませんでした。

測定条件はここに示した通りで、波長0.7 Åで露光時間20秒、振動角1度、測定時間は60分、1.3 Åで露光時間10秒、振動角1度、測定時間は30分、全測定を90分で終わることが出来ました。

## 結晶解析例(2)

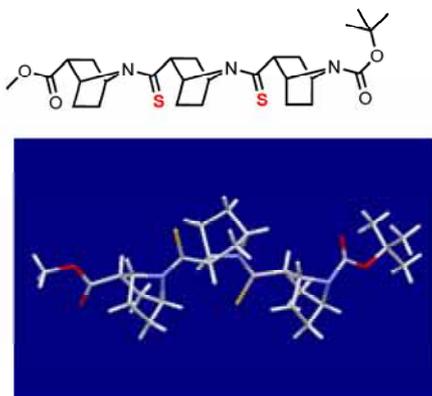
### ② チオアミドオリゴマーの回折像



こちらが波長1.3 Åでの回折画像です。結晶性が悪いこともあり、若干スポットの流れているところもありますが、高角側までしっかり出ています。

## 結晶解析例(2)

### ② チオアミドオリゴマーの結晶データ



Formula, F. W.	C <sub>27</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> , 533.75	
Crystal System	Orthorhombic	
Space Group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
a, b, c (Å)	7.203(1), 13.912(3), 28.665(6)	
V (Å <sup>3</sup> )	2873(1)	
Z	4	
Wavelength (Å)	0.7	1.3
R <sub>i</sub> (all data)	0.0443	0.0462
Reflection No.	7764	924
Correct	1820	282
Incorrect	1144	65
Correct / Incorrect	1.6	4.3
Flack Parameter	0.00(5)	0.13(4)

実際のデータです。

いずれの波長でもR値はよい値が得られております。

次にバイフィット対についてですが、0.7 Åでは正と偽の比が1.6であるのに対し、1.3 Åでは4.3とより優位な差が得られています。

このデータよりこのチオアミドオリゴマーの結晶構造だけでなく、絶対配置の決定も行えました。

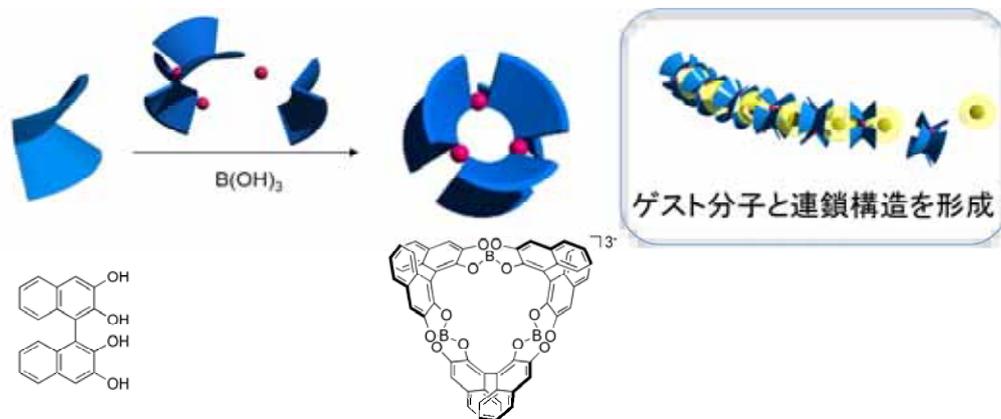
論文発表等では精密構造に関する議論では波長0.7 Åのデータを、絶対配置決定に関するバイフィット対のデータは波長1.3 Åのデータを用いる予定です。

# 大環状分子の結晶構造

次に我々の主研究の中から比較的分子の大きい大環状分子の結晶データを紹介します。

## 結晶解析例(3)

超分子大環状化合物



自己集合型大環状スピロボレート化合物

まずは、超分子大環状化合物です。

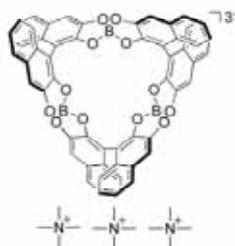
このようなビナフチル骨格を有するテトラオール体をホウ酸とある条件下で反応させると、自発的に集合してこのような環化3量体を定量的に与えることを我々は見出しています。

この大環状化合物はアニオン性で、適当なカチオンゲストを選択することでこのような連鎖構造を形成し超分子ポリマーとして機能することが期待されています。それらの結晶構造を紹介します。

## 結晶解析例(3)

### ①超分子大環状化合物の回折実験

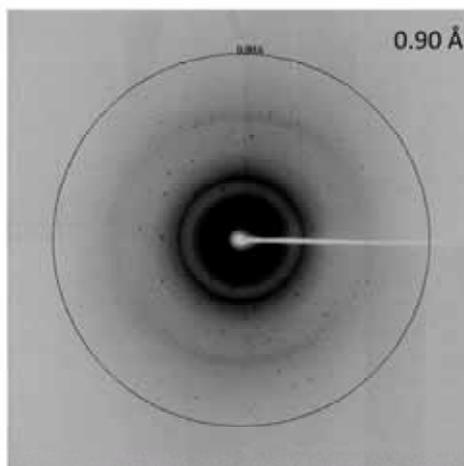
#### 大環状スピロボラートの構造(1)



Colourless needle 0.08 x 0.03 x 0.03 mm

分子量大, 結晶性悪

実験室系では全く反射が見られない

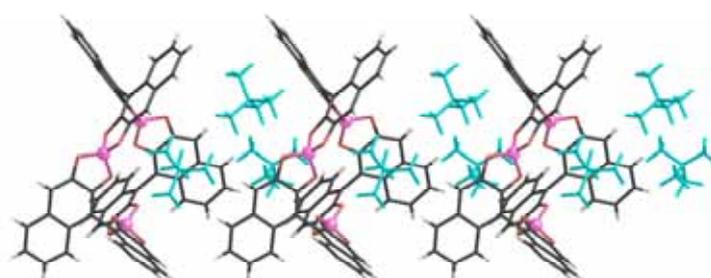


測定温度 (°)	波長 (Å)	カメラ長 (mm)	露光時間 (s/frame)	振り角 (°/frame)	$\phi$ (°)	測定時間 (min)	resolution (Å)
27	0.7	80	10	1	180	30	0.72 (0.90 cut off)

大環状化合物のカチオンゲストとしてこのようなアンモニウム分子を選択すると, 結晶性が悪いものの微小な単結晶が得られました. この単結晶0.08 x 0.03 x 0.03 mmをSPring-8にて室温, 露光時間10秒, 振動角1度測定時間30分にて測定しました. こちらに示すとおり結晶の問題により波長0.7 Å, カメラ長80 mmの時の最大分解能0.72 Åまで十分な反射は得られませんが, 0.9 Åまでは良好な反射が確認されました.

## 結晶解析例(3)

### 大環状スピロボラートの結晶構造(1)



Monoclinic  $P2_1/n$   
 $a = 11.360(1)$   
 $b = 37.056(1)$   
 $c = 19.087(1) \text{ \AA}$   
 $\beta = 92.314(1)^\circ$   
 $V = 8028.2(9) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 4$

Shell Limit Lower - Upper ( $\text{\AA}$ )	$R_{\text{int}}$
1.01 - 0.97	0.082
0.97 - 0.93	0.102
0.93 - 0.90	0.145
0.90 - 0.87	0.556

Resolution 0.90  $\text{\AA}$  :  $R_1 = 0.0646$ ,  $wR_2 = 0.1943$  [ $I > 2\sigma(I)$ ]

Resolution 0.72  $\text{\AA}$  :  $R_1 = 0.0845$ ,  $wR_2 = 0.2115$  [ $I > 2\sigma(I)$ ]

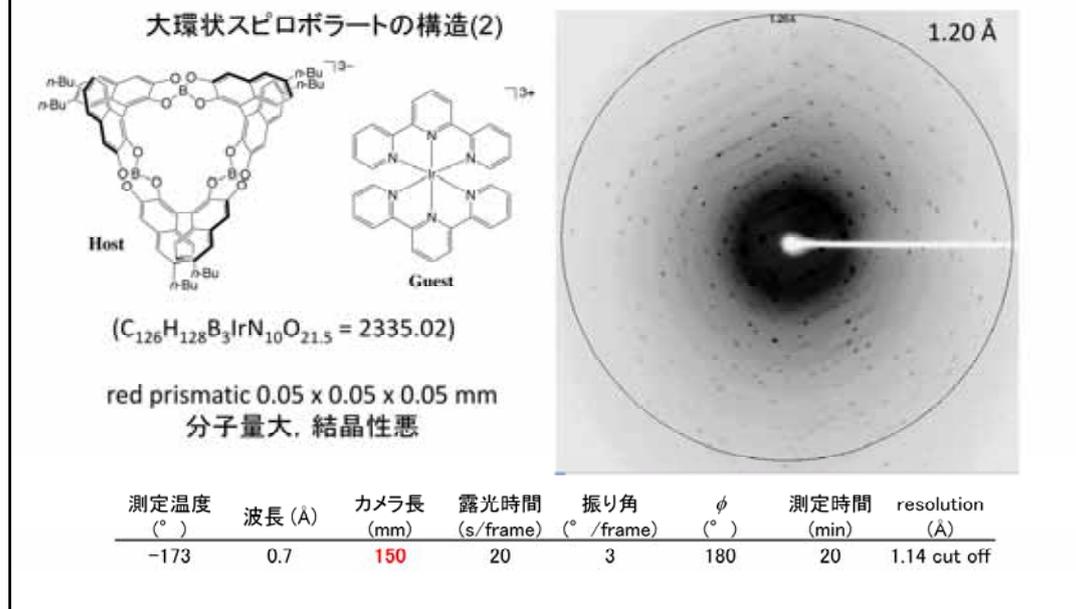
こちらが実際の結晶構造です。

アニオン性大環状スピロボラートの間にアンモニウム3分子が取り込まれ連鎖構造を形成していることがわかります。

結晶データとしてScalingの結果、0.90  $\text{\AA}$ を境に $R_{\text{int}}$ の値が悪くなっていることから、分解能を0.90  $\text{\AA}$ で切ったデータとそうでないデータの2種類を用意し、比べたところ、0.90  $\text{\AA}$ で切った方がR値がよいことが示されました。分子量が中程度から大きい分子の場合にはある程度弱い分解能を切って構造精密化を行うことも一つの方法であることが示されました。

## 結晶解析例(3)

### ②超分子大環状化合物の回折実験

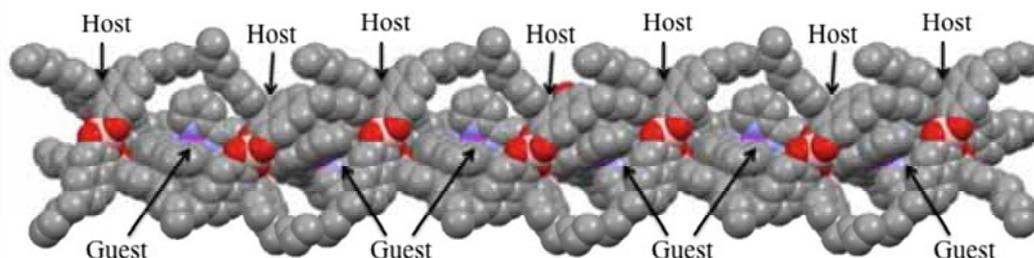


先程はゲストがアンモニウムカチオンでしたが, Ir錯体の例を示します.

こちらはさらに分子量が大きくなり, 結晶性も悪い為, カメラ長を150 mmまで離し, 測定を行いました. なお, この化合物の最終データを得るまでには多くの測定回数と時間がかかりました.

## 結晶解析例(3)

### 大環状スピロボラートの結晶構造(2)



Triclinic  $P-1$ ,  $a = 21.698(14)$ ,  $b = 22.607(14)$ ,  $c = 27.010(8)$  Å,  $\alpha = 67.78(8)^\circ$ ,  $\beta = 73.26(9)^\circ$ ,  $\gamma = 68.21(8)^\circ$ ,  $V = 11220(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.1673$ ,  $wR_2 = 0.3921$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], Resolution 1.14 Å.

ゲスト分子同士が、大環状スピロボラートの空孔を貫通し、連鎖構造を形成

*J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 1638

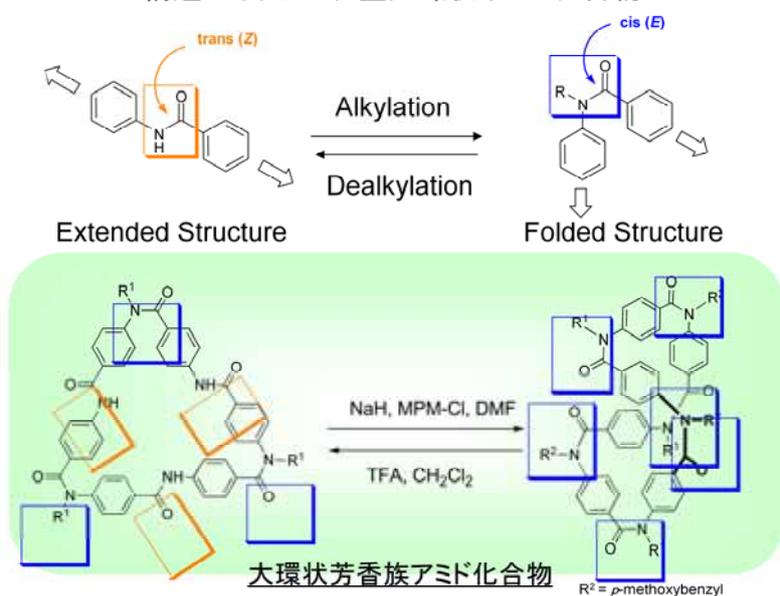
解析結果です。

きれいに大環状スピロボラートの空孔をrゲスト分子同士が貫通し、連鎖構造を形成していることがわかります。

結晶データに関しては、R値16%、分解能1.14 Åで、これ以上の改善は出来ませんでした。論文掲載にまで辿り着きました。

## 結晶解析例(4)

構造スイッチング型大環状ホスト化合物



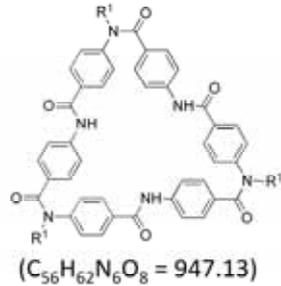
もう一つの我々の大環状化合物の例です。

アミド基のN上をアルキル化, 脱アルキル化することでアミドのcis, transが制御出来ることを我々は報告しています. これを利用してこの様な構造スイッチング型大環状芳香族アミド化合物を合成し, 開いた状態のこちらの構造について結晶解析を行うことが出来ました.

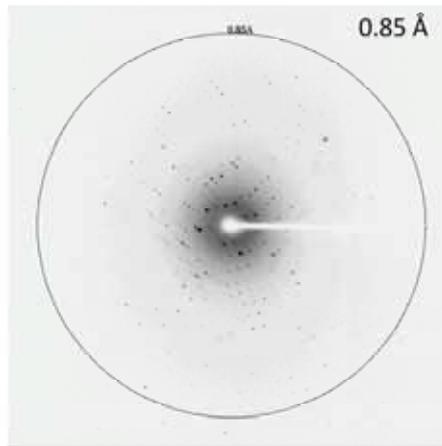
## 結晶解析例(4)

構造スイッチング型大環状ホスト化合物の回折実験

大環状芳香族アミドの構造



colourless plate 0.10 x 0.10 x 0.01 mm



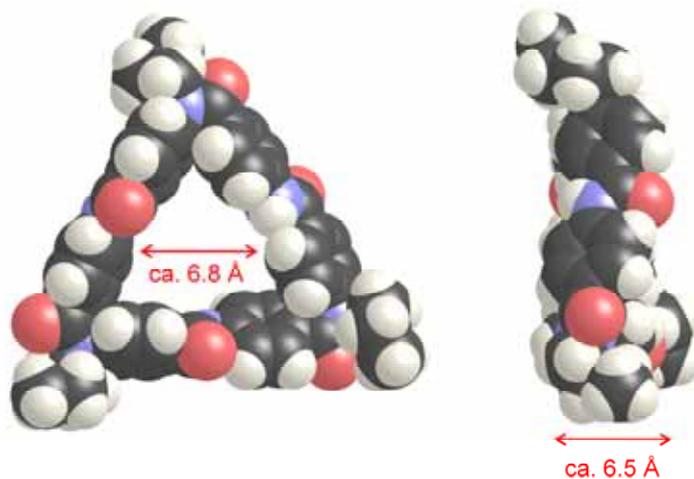
測定温度 (°)	波長 (Å)	カメラ長 (mm)	露光時間 (s/frame)	振り角 (° /frame)	$\phi$ (°)	測定時間 (min)	resolution (Å)
-173	0.7	80	15	1	180	45	0.85

こちらに回折画像と測定条件を示します。

結晶性が悪く、結晶化が難しい化合物ですが、0.10 x 0.10 x 0.01 mmの大変小さな単結晶を得ることが出来、-173度露光時間15秒振動角1度、測定時間45分の条件で測定を行いました。回折画像をみるとわかりますが、最大分解能(0.72 Å)まで十分に反射が得られなかった為に0.85 Åで切っています。また、一部スポットが流れており、結晶性が悪いことがわかります。

## 結晶解析例(4)

大環状芳香族アミドの結晶構造



Monoclinic  $P2_1/c$ ,  $a = 14.658(1)$ ,  $b = 22.457(1)$ ,  $c = 15.795(1)$  Å,  $\beta = 105.494(1)^\circ$   
 $V = 5010.4(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0798$ ,  $wR_2 = 0.2489$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], Resolution 0.85 Å.

解析を行ったところ、幅約6.8 Å深さ約6.5 Åのキャビティーを有した大環状構造をしていることがわかりました。

結晶データはR値が8%という値になっています。

## ま と め

放射光(BL38B1)を利用することで

- ・ 小さい結晶, 分子量が大きい結晶  
でもよいデータが得られる
- ・ 短時間で精密構造用データ  
絶対配置決定用データ両方が得られる
- ・ 有機中低分子化合物の微小結晶  
構造解析の新しい展開が期待出来る

10 $\mu$ g以下の結晶、10nM以下の試料での結晶解析が可能となります。これは極微量分析と言えます。

## 謝 辞

大塚 英昭 (広島大学薬学部)      三浦 圭子 (JASRI)

大和田 智彦 (東京大学薬学部)      馬場 清喜 (JASRI)

水野 伸宏 (JASRI)

敬称略