

グアノシン 5'-一リン酸二ナトリウム水和物における擬似多形間転移と
倍周期構造の出現
分子科学専攻 X線結晶学
DS-15902 坪野谷真朗

水和物結晶では温度および湿度条件に依存して結晶水の脱離、吸着が起こり、擬似多形間の相転移が進行する。生体分子の構造と水和水のかかわりの理解、構造物性の制御、医薬品開発等の観点から、その特性に興味をもたれる。本研究では核酸の構成要素の一つであるグアノシン 5'-一リン酸のナトリウム塩水和物結晶で進行する擬似多形間転移について X 線回折法を用いて追跡を行い、中間相の構造決定等を行うとともに転移の特性について考察した。

グアノシン 5'-一リン酸二ナトリウムは水-アルコール混合溶液より 40℃以下では 7 水和物、50℃以上では 4 水和物として結晶化する。両結晶の構造は大きく異なっており、各々擬似多形間の転移を起こす。

7水和物結晶の結晶水脱離に伴う擬似多形間転移は、室温条件下で相対湿度20%~0%領域で進行する。7水和物(W相：構造既知)は、M1相(5.3水和物：修士課程において構造決定)、M2相を経て、D相となる。結晶構造解析よりM2相は2.4水和物、D相は0.5水和物であることを明らかにした。W相と比べて、M1相は*b*軸方向が、M2相は*a*軸方向が3倍周期となっており、倍周期構造の出現機構を考察した。3倍周期が出現した単位格子を3分割して各領域の構造を比較すると、領域により脱離する水の位置および数に差異が認められた。これと相関して、分子の変位、分子のコンフォメーション、Na⁺まわりの配位にも差異が存在する。即ち、1/3ないし2/3の確率で失われる水のサイトの存在が3倍周期構造出現を引き起こしていることが明らかになった。

4 水和物結晶は、室温条件下では相対湿度 0%でも安定であるが、昇温により擬似多形間転移が進行する。単結晶性の劣化を伴うことから、粉末X線回折測定および熱分析により転移の追跡を行った。相対湿度 0%下で昇温すると 4 水和物(A相)は、B相(3.7水和物)、C相(3.2~3.0 水和物)、D相(1.5 水和物)を経て 60℃で無水物(E相)となる。転移は誘導期間を伴う。即ち、40℃に昇温し、そのまま 40℃に保持すると、7時間後には A 相から B 相へ転移、2 日後には C 相へ転移し、3 日後には C 相から D 相への転移が開始した。また、粉末回折データから格子定数の決定を試みたところ、C 相と D 相で倍周期構造が現れている可能性が示された。

擬似多形間転移において、中間相の存在の確認および構造決定がなされた例は少ない。今回確認された結晶水の確率的な脱離や、それに由来する倍周期構造の出現、また、転移の時間展開に対し、開放系一次相転移に係る熱力学の観点からの考察を行うことが残された課題である。