

キャピラリー内壁への固定化による汎用的なマイクロ結晶スポンジ法の開発および微量構造解析

(東大院工¹・分子研²・東大 UTIAS³) ○薬師寺 諒¹・吉田 知史¹・佐藤 宗太^{1,2}・藤田 誠^{1,2,3}

Development of Versatile Micro Crystalline Sponge Method by Fixation on Inner Wall of a Capillary and Trace-Amount Structure Analysis (¹School of Engineering, The Univ. of Tokyo, ²IMS, ³UTIAS, The Univ. of Tokyo) ○Ryo Yakushiji¹, Satoshi Yoshida¹, Sota Sato^{1,2}, Makoto Fujita^{1,2,3}

The micro crystalline sponge (CS) method is superior to the conventional CS method, but the handling is very difficult. In this work, by fixation of microCS on the inner wall of a capillary, we succeeded to develop the versatile microCS method. It was demonstrated that this method was superior to the conventional CS method in terms of the guest occupancy and the reduction of guest amount.

Keywords: Crystalline Sponge Method, X-ray diffraction

結晶スポンジ(CS)法は、細孔内に分子を周期配列させることで、試料の結晶化をせずに、単結晶 X 線結晶構造解析を可能とする手法である。従来法で、200 μm 程度の CS を用いることで問題となっていた試料の不十分な包接は、10-20 μm 程度の微小な CS であるマイクロ CS を用いることで、解決できることを我々のグループで報告している¹⁾。マイクロ CS 法では結晶サイズが小さいために、取り扱いの難しさが問題となっていた。そこで、本研究では、キャピラリーの内壁へあらかじめ CS を固定化することによる汎用的なマイクロ CS 法の開発を目指した。はじめに、固定化されたマイクロ CS へのゲスト包接手法を工夫し、Santonin, Carvacrol, Nile Red, 4',7-dimethoxyisoflavone をそれぞれ占有率 100%で観測することができた(図 1)。キラル化合物である Santonin に対して、Flack 値は 0.094(5)であり、本手法によって十分な信頼性をもって絶対配置の決定が行えることが示された。また従来の CS 法で占有率が 25%であった Nile Red は、本手法によって占有率が 100%まで向上した(図 1(b))。揮発性物質である Carvacrol の気相包接に本手法を応用したところ、従来法では占有率が 25%であったが、100%の占有率でゲスト観測に成功し、本手法が揮発性物質に対しても有効であることを実証した(図 1(a))。さらに、4',7-dimethoxyisoflavone をどれだけ微量で構造解析できるか調べたところ、10 ng で明瞭にゲストを構造決定でき、2 ng でもゲストを観測することに成功した(図 1(c))。

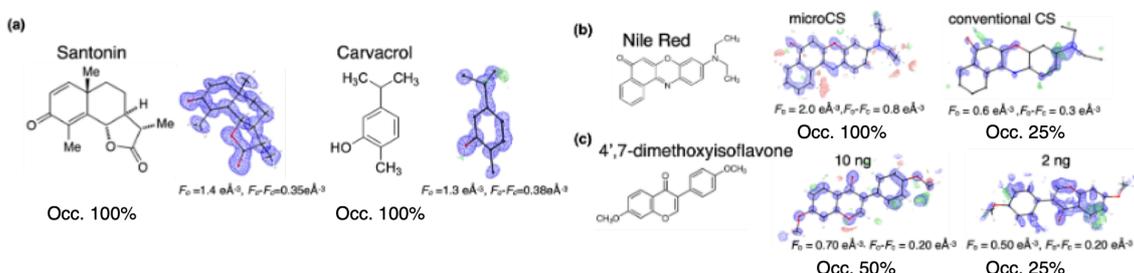


図 1 (a) Santonin と Carvacrol の電子密度マップ (b) Nile Red の電子密度マップおよび従来法との比較 (c) 4',7-dimethoxyisoflavone の試料量 10 ng と 2 ng における電子密度マップ

[1] 103rd CSJ annual meeting k605-1pm-14