

第二世代結晶スポンジ法

(東大国際高等研¹・分子研²) ○藤田 誠^{1,2}

Second-Generation Crystalline Sponge Method (¹UTIAS, The University of Tokyo, ²Institute for Molecular Science (IMS)) ○Makoto Fujita^{1,2}

The crystalline sponge (CS) method has been gaining recognition as a new X-ray technique for single-crystal diffraction analysis, eliminating the need for analyte crystallization. Here, an M_6L_4 cage with extensive guest binding properties, is employed as a potent CS to address several limitations of the original method. Salt formation with large aromatic polysulfonates significantly facilitated the crystallization of the cage. The symmetry mismatch between the cage (T_d) and the sticker (D_{2h}) resulted in a low space group (typically $P\bar{1}$), avoiding the static guest disorder problem and leaving guest-accessible channels in the crystal. Thanks to the cage's large cavity with high guest-binding properties, a broader range of analytes can be analyzed, including water-soluble molecules, large amphiphilic molecules (MW ~1200), and molecular aggregates prior to reactions.

Keywords : crystalline sponge; self-assembly; cages; molecular recognition; structure analysis

結晶スポンジ (CS) 法は、分析物を結晶化することなく単結晶 X 線回折解析を可能にする新しい X 線技術として注目を集めている。本研究では、高い分子認識能を有する M_6L_4 ケージを CS として活用し、従来の CS 法が抱えていたいくつかの制約を克服した。ケージ (カチオン性) とポリスルホン酸陰イオンの塩形成を行うと、ケージの結晶化が容易に進行した。この時、ケージ (T_d 対称性) と陰イオン (D_{2h} 対称性) の対称性の不一致によって低い空間群 (典型的には $P\bar{1}$) が形成され、静的ゲスト無秩序を回避できた。ケージ内空洞へのゲスト分子の吸蔵は、ケージの結晶化前後のいずれの段階でも実施可能である。広い空洞と高いゲスト結合特性を持つケージにより、水溶性分子、大型の両親媒性分子 (分子量約 1200)、さらには反応前の分子集合体を含む、より多様な分析物の解析が可能となった。本戦略の汎用性は、 M_9L_6 拡張ケージへの応用によって実証され、CS 法の適用範囲が中規模医薬品分子にまで拡大された。

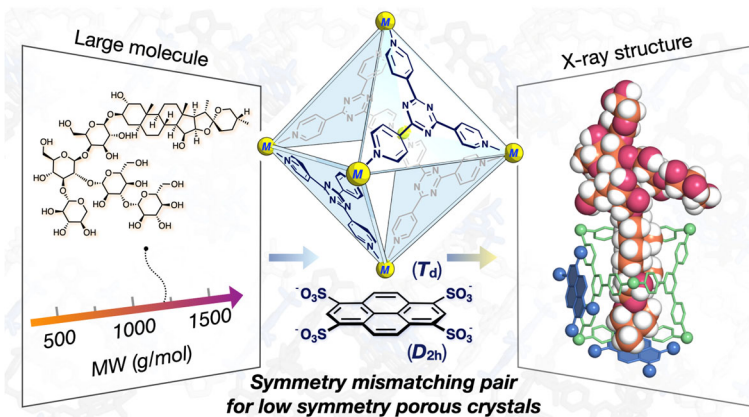


Figure 1. Cartoon presentation of the second-generation crystalline sponge (*Nat. Chem.* 2025 Accepted)