

気相極低温分光で見るホストゲスト相互作用：超分子の構造と機能の解明に向けて

(広島大院先進) ○村松 悟

Structures and functions of supramolecules investigated by cold gas-phase spectroscopy

(¹Grad. School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.) Satoru Muramatsu

Gas-phase spectroscopy under cold condition by using a cryogenic (~4 K) ion trap is a powerful tool to investigate host-guest interactions, by visualizing slight conformational change of the host molecule as clear spectral difference. In this talk, I show our recent studies particularly on crown ether complexes with ammonium ion guests; we discuss how the structure of these molecules are determined, and demonstrate the exceptional ability of this method to unveil the host-guest interactions.

Keywords: Host-guest chemistry; Supramolecules; Gas-phase spectroscopy; Cryogenic Ion trap

ホストゲスト相互作用は超分子形成における基本単位であり，その緻密な繰り返しによって，DNA の二重らせん構造やタンパク質の高次構造，種々の超分子ポリマーのような，協奏的機能を発現しうる高秩序なナノ構造体が形成される。一方で，このような超分子を構成する分子の多くは柔軟で様々な構造を取り得るため，たった1箇所相互作用部位だけでもその会合様式を決定することは容易でない。この問題に対し，我々は，極低温イオントラップ中に孤立させたイオンの気相分光手法（図 1a）を活用することで，代表的なゲスト分子（クラウンエーテルやカリックスアレーン）による包接錯体の会合様式を明らかにしてきた。例えば，エチルアンモニウム-ジベンゾ-18-クラウン-6 錯体（EtNH₃⁺·DB18C6）に対して異性体選別赤外分光を行ったところ，2種類の異なる赤外スペクトルを得た（図 1b）^[1]。単結晶中にも現れる既知構造に加えて，クラウンエーテルのジエチルエーテル部位が面外に外れた新規構造を見出し，それが NH···O 間の強い水素結合に起因することを明らかにした。気相極低温分光によって，このような幾何構造的にわずかな違いを捉え，明瞭に異なるスペクトルとして可視化できるのである。講演では，まず，この分光を実現するための装置論および測定原理（図 1a）を概説する。その後，上述の EtNH₃⁺·DB18C6 を含む種々のクラウンエーテル-アンモニウム錯体の構造^[1,2]を紹介し，特に単結晶中などの従来環境では現れないような特異な構造に注目しながら，その起源を議論する。

[1] Kubo, M; et al. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 3228. [2] Goda, R.; et al. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 10410.

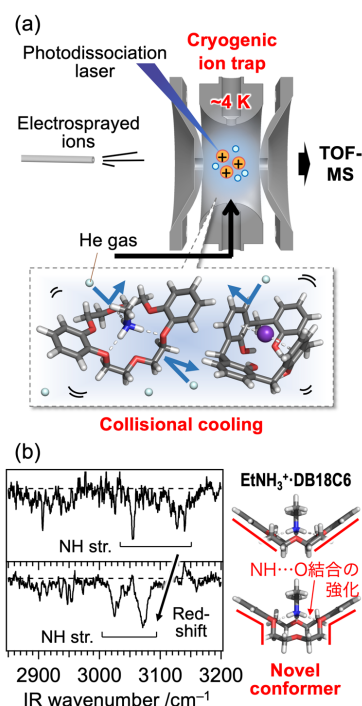


Fig. 1. (a) Schematic image of cold gas-phase spectroscopy by using a cryogenic ion trap. (b) Isomer-selective IR spectra and corresponding structure of EtNH₃⁺·DB18C6 complexes. Red lines are eye-guides to show tilting of a diethyl ether moiety in the bottom structure.