平成 30 年度博士論文

p-Sulfonatocalix[6]arene および Cucurbit[6]uril の包接挙動の解明: 塩および圧力の効果

> 岡山大学大学院自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 51427251 本多 勇作

1. 研究	究の背景と目的	3
1.1	緒言	3
1.2	本研究の目的	5
1.3	研究概要(Calix-S6 および CB[6]の包接機能の解明に関するテーマ)	6
2. <i>p</i> -Su	ulfonatocalix[6]arene によるイミダゾリウム塩の包接挙動の解明	9
2.1	緒言	9
2.2	実験	12
	2.2.1 使用試薬	12
	2.2.2 測定方法	14
2.3	結果と考察	16
	2.3.1 MB と Calix-S6 の包接挙動の解明	16
	2.3.1.1 包接における化学量論比および包接化合物の構造の決定	16
	2.3.1.2 包接定数の見積もり(BH plot)	21
	2.3.1.3 包接における溶媒極性効果	24
	2.3.1.4 包接における温度効果	28
	2.3.1.5 包接における圧力効果	31
	2.3.2 IL と Calix-S6 の包接挙動の解明	37
	2.3.2.1 包接化合物の構造決定および包接定数の見積もり	37
	2.3.2.2 包接における溶媒極性効果	44
	2.3.2.3 包接における温度効果	46
	2.3.2.4 カウンターアニオンとの錯形成定数の見積もり(¹⁹ F NMR).	50
	2.3.2.5 カウンターアニオンとの錯形成平衡に及ぼす溶媒極性効果	55
	2.3.2.6 カウンターアニオンとの錯形成平衡に及ぼす温度効果	57
	2.3.2.7 IL と Calix-S6 との間の真の包接定数の決定	60
	2.3.2.8 IL と Calix-S6 の包接に及ぼすカチオンの効果	66
3. Cuc	urbit[6]uril によるアルカリ金属塩存在下での芳香族アミン類の包接挙動	の
解明.		71
3.1	緒言	71

3.2 実験	73
3.2.1 使用試薬	73
3.2.2 測定方法	75
3.3 結果と考察	75
3.3.1 包接における化学量論比の決定	75
3.3.2 包接定数の見積もり	77
3.3.3 包接化合物の構造決定	80
4. まとめ	84
5. 参考文献	86

1. 研究の背景と目的

1.1 緒言

包接とは,原子または分子が結合してできた三次元構造内部の空孔に,サイズの適した分子などを取り込む現象のことである.取り込まれる分子をゲスト分子,ゲスト分子を取り込む分子をホスト分子と呼び,ゲスト分子をホスト分子が包接することで形成される化合物を包接化合物と呼ぶ.

包接化合物の研究の始まりは、1949年の Schlenk による尿素、チオ尿素をホ ストとして用いたパラフィン類の分離である[1]. その後, Cramer はシクロデキ ストリンを利用した色素の包接安定化(1951年),キラル選択性(1952年)につ いて報告した[2]. シクロデキストリンは Bacillusamylobacter という細菌によるポ テト澱粉の消化物として 1891 年に Villiers に単離され,1903 年に Schardinger に よって環状オリゴ糖であることが判明した最初の単分子系大環状化合物である. 1967 年には Pedersen が分子認識能をもつ人工的な化合物としてクラウンエーテ ルを発見[3]し, Lehn, Cram らによって様々な分子システムに展開されホストー ゲスト化学の分野を開拓した.彼らが1981年に「高選択的に構造特異的な相互 作用をする分子の開発と応用」によりノーベル化学賞を受賞したことで、超分 子化学が広く知れ渡ることとなり、包接化合物に関する研究は増加の一途をた どった.分析化学や分離技術に関しての包接化合物の利用は定着し、応用例も 知られるようになってきた.ホスト‐ゲスト化学において,ホストの空孔内へ の合致の程度がその選択性に大きく寄与しており、炭化水素やケトン類などの ような異種の化合物を分離することができるだけでなく、キラルな構造のホス ト分子は、構造異性体、位置異性体、鏡像異性体やジアステレオマーのような 異性体の分離に使うことができる[4].

包接化合物は分離・分析だけでなく、合成における反応容器として使用する ことも可能である.包接により反応物の一部を保護し、任意の位置の置換基で 反応を起こす酵素反応に似た反応位置のコントロールが可能になる.このよう な研究は、1953年の Cramer らによるシクロデキストリンをホスト分子としたア イシロンの酸化反応に始まり[5]、1967年の修飾シクロデキストリンを用いた p-

3

ニトロフェニル酢酸の加水分解[6],および 1977 年の Wufull らによるキラルな 空孔を持つ高分子の合成[7]と続いている.また,光や熱による反応の制御など もすでに行われている.このように,包接現象は有機反応の形式を変化させた り,反応自体を抑制したり,選択的に導いたりすることが可能である.

さらに、包接化合物は超分子の構成部品としてもよく用いられている。例えば、環状化合物とダンベル型化合物を組み合わせたロタキサンは分子機械における動作部分の構成部品として超分子化学の研究対象となっている[8]。今日の超分子化学において、包接化合物は非常に重要な役割を担っている。

現在では、薬剤や食品の分野においても広く利用されている.薬剤への利用 例としては、1984年に、不安定で高価、かつ高活性のプロスタグランジンの安 定化、水溶化においてシクロデキストリンが優れた効果を示すことが見出され た[9].このようなシクロデキストリン包接による薬剤性の向上は、溶解性の改 善のみならず、安定化、揮発性の防止など多くの利点から様々な薬剤へと利用 されている.また、食品への利用法としては、菓子類への香りの保持や苦味の 防止をはじめ、結晶化や吸湿の防止、口臭除去がある.このように今日では包 接化合物の利用は多岐にわたっており、包接挙動の詳細を明らかにすることは 包接化合物の利用において非常に重要となっている.

1.2 本研究の目的

本論文においては、包接の際に自由度の大きいものと自由度の小さいものの 二つの包接機能分子の包接挙動の解明を目的としている.

(1) *p*-Sulfonatocalix[6]arene によるイミダゾリウム塩(イオン性液体)の包接挙動 に関する研究

Calix[*n*]arene はメチレン鎖で架橋された*n*個のフェノールユニットにより構成 された大環状分子であり,疎水性の空孔を有しているため有機分子との包接化 合物を形成する.本研究では水溶性の*p*-sulfonatocalix[6]arene (Calix-S6)をホスト 分子として用い, 6種のイミダゾリウム塩(イオン性液体: 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (emimCl), 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (bmimCl), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (bmimBF₄), 1-butyl-3methylimidazolium hexafluorophosphate (bmimPF₆), 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride (hmimCl), 1-methyl-3-*n*-octylimidazolium chloride (omimCl)との包接挙動を フェノチアジン色素である methylene Blue (MB) をインディケーターとして用い ることで調べる.溶媒極性,温度,圧力,カウンターアニオン,カチオン構造 の効果を調べ,Calix-S6の包接機能の解明を詳細に行うことを目的としている.

(2) Cucurbit[6]uril によるアルカリ金属塩存在下での芳香族アミン類の包接挙動の解明

Cucurbit[n]uril はn 個のグリコールウリルユニットが2n 個のメチレン鎖で架橋 されたタル状の大環状分子であり、複数の相互作用からなる包接化合物の形成 に興味が持たれている.本研究では水溶液中に対する溶解度が低い Cucurbit[6]uril (CB[6])をアルカリ金属塩存在下で、アルカリ金属カチオンでふた をされた CB[6]と4種の芳香族アミン (p-phenylenediamine dihydrochloride (PDA), p-toluidinium chloride (TD), p-xylylenediamine (XDA), benzyl viologen dichloride (BV)との包接挙動を調べ、アルカリ金属の影響及び CB[6]の包接機能の解明を行 うことを目的としている.

1.3 研究概要(Calix-S6 および CB[6]の包接機能の解明に関するテーマ)

本論文には次の二つのテーマについて研究を行った.

(1) Calix-S6 によるイミダゾリウム塩の包接挙動の解明

水溶性の Calix-S6 をホスト分子として用い, 6種のイミダゾリウム塩(イオン 性液体: emimCl, bmimCl, bmimBF₄, bmimPF₆, hmimCl, omimCl との包接挙動 をフェノチアジン色素である MB をインディケーターとして用いることで調べ た.

MB をインディケーターとして用いるために、Calix-S6 と MB の包接平衡につ いて調べたところ、MB の吸収スペクトルを用いた Job's plot と ¹H NMR 測定よ り Calix-S6 と MB は 1:1 の包接化合物を形成していることが分かった.また、水 -メタノール混合溶媒中で、Calix-S6 と MB の包接定数 K_{MB} を MB の吸収スペク トル変化から見積もった.包接定数 K_{MB} は混合溶媒の極性が増加するに従い増 加し、溶媒の微視的極性を示す $E_{T}(30)$ 値に対して良い相関を示した.さらに Calix-S6 と MB の包接平衡に及ぼす温度の効果について調べたところ、温度の上 昇と共に包接定数 K_{MB} は減少した.包接に対する熱力学パラメーターを見積も った結果、Calix-S6 と MB の包接においてはエンタルピー変化の寄与が大きいこ とが分かった.Calix-S6 と MB の包接に及ぼす圧力の効果については、混合溶媒 の組成により加圧に伴い包接化合物形成が促進される場合もあれば、抑制され る特徴的な挙動を示した.

可視光領域に吸収を持たないイミダゾリウム塩とCalix-S6の包接定数K_{IL}を見 積もるために MB を共存させ競争的包接機構を構築し、イミダゾリウム塩の添 加に伴う MB の吸光度変化からイミダゾリウム塩とCalix-S6の包接定数K_{IL}を見 積もった.6種のイミダゾリウム塩の包接定数K_{IL}は MB の場合と同様に、混合 溶媒の極性が増加するに従い増加し、溶媒の微視的極性を示す *E*_T(30)値に対し て良い相関を示した.Calix-S6 とイミダゾリウム塩の包接平衡に及ぼす温度の効 果について調べたところ、温度の上昇と共に6種のイミダゾリウム塩の包接定 数K_{IL}は減少した.包接に対する熱力学パラメーターを見積もった結果、Calix-S6 とイミダゾリウム塩の包接においてもエンタルピー変化の寄与が大きいことが 分かった.また,emimCl,bmimCl,hmimClとアルキル鎖が長くなるにつれ, 包接定数が増加するが,さらにアルキル鎖が長いomimClについては減少に転じ るという興味深い結果が得られた.さらに,1-butyl-3-methylimidazolium 塩と Calix-S6 の包接における溶媒極性,温度の効果がカウンターアニオンに依存する という興味深い結果を得た.

イミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接に及ぼすカウンターアニオンの効果を明 らかにするためにイミダゾリウム塩と Calix-S6 との間の錯形成における ¹⁹F NMR 測定を行った結果, Calix-S6 とカウンターアニオン (BF4, PF6) による錯形 成が起きていることが示唆された. ¹⁹F NMR 測定によるフッ素の化学シフトよ りアニオンと Calix-S6 との間の錯形成定数 K_A を決定し,溶媒極性,温度の効果 について調べた.カウンターアニオンによって溶媒極性や温度を変化させた際 の錯形成の挙動が異なっており,それは Calix-S6 との錯体の構造に起因してい ることが示唆された.カウンターアニオンの錯形成を考慮せずに算出した見か けの包接定数が,実際には Calix-S6 に対するカウンターアニオンの錯形成定数 とカチオンの包接定数の和で現れることを示し,イミダゾリウム塩に対する真 の包接平衡定数を決定した.

カウンターアニオンの錯形成がない emimCl, bmimCl, hmimCl, omimCl の 4 種のイミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接に及ぼす圧力の効果においては MB と 同様に, 特異的な溶媒効果を示した. さらに反応体積を算出することで, Calix-S6 の包接挙動について体積の観点から詳細に議論した.

(2) CB[6]の包接機能の解明

CB[6]の包接化合物形成について,紫外可視吸光光度分析法および¹H NMR 分 光法により研究を行った.ゲスト分子には 4 種の芳香族アミン類 (PDA, TD, XDA, BV)を用いた.本研究では,アルカリ金属塩存在下で,CB[6]とアルカリ 金属イオンが 1:1 で錯体 (CB[6]M⁺)を形成して水に溶解することを示した. CB[6]とゲスト分子との相互作用により生じる吸光度変化の解析により CB[6]は PDA, TD, XDA および BV とそれぞれ 1:1 の包接化合物を形成することがわか

7

り,それらの平衡定数を決定した. CB[6]と PDA および TD の包接化合物形成に おいて,塩の種類を変えたときの包接定数 K は Cs⁺<Na⁺<K⁺の順で安定な包接 錯体を形成していることがわかり,ゲスト分子が同一であっても CB[6]の可溶化 のために添加するアルカリ金属塩の種類によって包接定数が変化することが分 かった.また,包接定数に及ぼすアルカリ金属イオンの影響は,アルカリ金属 イオンの大きさによる立体障害およびゲスト分子と CB[6]配位したアルカリ金 属イオンとの相互作用に起因することが示唆された.さらに CB[6]の包接化合物 のプロトンの¹H NMR スペクトルのシフトからアルカリ金属イオンを含む水溶 液中において形成される包接化合物の構造を推定した.これらの結果に基づい てアルカリ金属イオン存在下での CB[6]と芳香族アミン類に対する包接挙動に ついて議論した.

2. *p*-Sulfonatocalix[6]arene によるイミダゾリウム塩の包接挙動の解明 2.1 緒言

クラウンエーテルやシクロデキストリンを用いた研究報告が数多くされる中, これらに続く第3の包接化合物としてカリックスアレーンが注目されている. クラウンエーテルはエチレンオキサイドのユニットで、シクロデキストリンは 糖のユニットで構成されているが、カリックスアレーンはフェノールのユニッ トで構成された環状オリゴマーであり、疎水性の空孔を有している。1944年に Zinke らによってフェノール樹脂の効果についての研究報告がなされ,水に不溶 で融点の高い四員環の物質が発見されたのがカリックスアレーンに関する研究 の始まりである.当時の科学技術は構造の解明および合成を行うには十分では なかったが、1978年にGutscheらにより¹HNMRによる化合物の同定が行われ、 その分子構造が盃の形に似ていることからギリシャ語の盃(Calix)の芳香族 (arene)類という意味でカリックスアレーン(Calixarene)と命名された[10]. その後 Ungaro, Pochini らによって X 線構造解析が行われ, *p-tert*-butylcalix[4]arene とト ルエンが1:1の安定な包接化合物を形成することが確認された[11].カリックス アレーンはフェノールとホルムアルデヒドを水溶液中で加熱して合成したもの であるが、合成条件を選択することで特定の環員数のものを選択的に得ること ができ,現在ではフェノール単位が 20 の Calix[20]arene の単離まで報告されて いる[12]. また, 種々の芳香族置換反応により官能基の導入が比較的容易である. 1984 年に Ungaro らは、ヒドロキシル基を有するフェノールで構成されているカ リックスアレーンの下部の縁(lower rim)へカルボキシル基を導入することによ って,初めて水溶性カリックスアレーンの合成に成功した[13].また同年,Shinkai らはフェノールユニットの p-位(upper rim)にスルホン酸基を導入した水溶性カ リックスアレーンである p-sulfonatocalix[n]arene (Calix-Sn)を合成した[14]. これ により、環状の芳香環が作り出す疎水性環境を水溶液中に提供することが出来 るようになった. すなわち, 水に難溶の疎水性物質を空孔内に包接することで, 水溶液中に溶解させることが可能となったのである。その後水溶液中で多くの 有機化合物を包接することが報告され,多くの分野で研究されている.応用例

において近年報告されている研究としては、Nishikubo らによる屈折率変換材料 および光--熱エネルギー変換蓄積材料として用いることのできるカリックスア レーンの誘導体の合成[15], また Habu らによるカリックスアレーン化合物を含 有することを特徴とする光熱写真画像形成材料の開発[16]などがある. このよう に幅広い分野で研究されているにもかかわらず、水溶性カリックスアレーンと 有機分子の包接挙動はまだ十分に解明されていない.特に包接過程に関する高 圧下での挙動の解明はされておらず、包接によって生じる体積変化(反応体積) は知られていない.ホストーゲスト化学において反応体積は分子構造を考える うえで非常に興味深く,また包接挙動の解明に有用なパラメーターである [17-19]が、エンタルピー変化やエントロピー変化といった他の熱力学パラメー ターに比べ、実験上の困難さから圧力効果に関する報告が著しく少ないのが現 状である.また,Calix-Sn はアニオン性分子であるため,カチオンの包接につい ての研究が非常に多くなされているが、アニオンとの相互作用等についてはほ とんど議論されていない. ピロール環を導入することでアニオン抽出能力を持 ったカリックスアレーンが合成されてはいるが、この場合対象となるのはアニ オンのみでカチオンについてはほとんど議論されていない[20, 21]. つまり、ゲ スト分子がイオン(つまりは塩)の時点で、反対の電荷を有したカウンターイ オンが必ず存在するはずだが、包接に及ぼすカウンターイオンの影響について はほとんど議論されていない.

イオン性化合物は、カチオンとアニオンとが静電気的に引き合って結晶を構成している.イオン性化合物の中には、温度を上げてイオン間の相互作用に打ち勝つ程に熱運動を活発化させることで、そのもの自体が液体となり電気を通すようになるものがあり、このような状態の塩は通常、溶融塩と呼ばれる.この溶融塩中に存在する化学種は、全て電荷を帯びたカチオンまたはアニオンであり、中性の原子や分子は存在しない.さらに、上記溶融塩の中には、室温においても液体状態を保ち、室温以下で液体状態を保つ溶融塩は、特に室温溶融塩またはイオン性液体と呼ばれている.イオン液体はグリーンケミストリー物質として注目されたが、吸湿性が高く空気中での取り扱いが困難であるという

欠点もあり、その応用が十分になされているとはいえない. このような状況下、 1992 年に Wilkes ら [22] によって報告された 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (emimBF4)は、空気中でも取り扱うことができる画期的なイオン 性液体であり、その後側鎖の異なる多数のアルキルイミダゾリウムカチオンと、 種々のアニオンとを組み合わせたイオン性液体が多数合成されるようになり、 これらについてその物性や応用に関する研究が盛んに行われている. それと同 時に、急速に進むイオン性液体の応用により、他の溶媒からの抽出など、特に 廃液からイオン性液体を取り除く様々な手法の構築が必要となることが示唆さ れている[26]. イオン性液体の包接化合物に関する研究は上記のようなイオン性 液体の除去や抽出に役立つだけでなく、水中における疎水性イオン性液体の可 溶化や、イオン性液体の安定化または保護、重合作用の制御など他の応用にも 役立つことが容易に考えられる.

本研究では、可視光領域に吸収を持たないイミダゾリウム塩(イオン性液体) と Calix-S6 の包接挙動を、MB と Calix-S6 の包接挙動をインディケーターとして 用いて調べる解析法の構築を行った. この解析法を用いて Calix-S6 とイミダゾ リウム塩の包接における溶媒極性、温度、圧力の効果を調べた. これまで、カ リックスアレーンの包接に及ぼすカウンターアニオンの議論は詳細にはなされ ていない. 我々は本研究においてカリックスアレーンの包接に及ぼすカウンタ ーアニオンの影響を新たに明らかにし、また、その効果を考慮し、カリックス アレーンとイミダゾリウム塩の真の包接定数を決定した.

11

2.2 実験

2.2.1 使用試薬

測定に用いた試薬を Figure 1 に示す.

ホスト分子

p-sulfonatocalix[6]arene (Calix-S6):

不純物除去のため、スガイ化学工業株式会社製を、エタノール 100 mL、蒸留水 20 mL による再結晶を数回繰り返し、真空乾燥を 24 時間おこない使用した.融 点測定を行ったが文献[27]と同様に融点測定装置の測定限界温度である 300℃で も融解は確認できなかった.¹H NMR スペクトルからは不純物とみられるピーク は観測されなかった.

ゲスト分子

Methylene Blue (MB): Chroma Gesellschaft Schmidt & Co 製をエタノールで再結晶 して用いた.

1-ethyl-3-methylimidazorium chloride (emimCl): Sigma-Aldrich 社製をそのまま用いた.

1-butyl-3-methylimidazolium chloride (bmimCl): Sigma-Aldrich 社製を, デシケータ 一内にて 24 時間減圧乾燥して用いた.

1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (bmimBF₄):関東化学株式会社製を, デシケーター内にて 24 時間減圧乾燥して用いた.

1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (bmimPF6): 関東化学株式会社製 を,デシケーター内にて 24 時間減圧乾燥して用いた.

1-hexyl-3-methylimidazorium chloride (hmimCl): Fluka 社製をそのまま用いた.

1-methyl-3-*n*-octylimidazorium chloride (omimCl):東京化成工業株式会社製をそのまま用いた.

溶媒

リン酸緩衝液 (I=0.1, pH=6.9): 和光純薬特級品であるリン酸二水素カリウム及びリン酸水素ナトリウムを蒸留 水で調整した. $(0.0241 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 0.0253 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4)$

¹⁹FNMR 用外部標準物質

Hexafluorobenzene (HFB):東京化成工業株式会社製をそのまま用いた.



 $R = C_8 H_{17}$: omimCl



2.2.2 測定方法

Calix-S6 の添加に伴う MB の吸収スペクトル変化は、日立分光光度計 U-3200 を用いて測定した.内部セルの周囲に設けた恒温水循環路に恒温水を循環させ ることにより、セル内の試料溶液温度を任意の温度に制御した.常圧での測定 では、セルは石英製で光路長 1 cm のものを使用した.また、圧力装置と分光器 を光ファイバーで接続することで、高圧下で吸収スペクトルの測定を行った (Scheme 1). 圧媒にはヘプタンを用い、発生した圧力は Heise Bourdon gauge で測 定した.



Scheme 1. Schematic diagram for spectrophotometric measurements (top view) and inner cell.

A High pressure vessel and experimental system:
 a: spectrophotometer, b: water jacket, c: sapphire window,
 d: optical fiver.

B Teflon inner cell:

e: sample, f: piston, g: sapphire.

¹H NMR スペクトルは室温で Varian 400-MR を用いて, D₂O-CD₃OD 混合溶媒 (6:4 (v/v))中で測定を行った. ケミカルシフトは, CHD₂OD (δ=3.31 ppm)を基準 とした.

¹⁹F NMR スペクトルは,温度可変装置により 288, 298, 308 K に制御した状態 で Varian NMR System 600 を用いて, D₂O-CD₃OD 混合溶媒(6:4 (v/v))中で測定を 行った.HFB を封じたキャピラリーを試料と共に NMR 管に入れることで外部 標準とした.ケミカルシフトは,HFB (δ=-162.90 ppm)を基準とした.

2.3 結果と考察

2.3.1 MB と Calix-S6 の包接挙動の解明

2.3.1.1 包接における化学量論比および包接化合物の構造の決定

ゲスト分子とホスト分子からなる包接化合物の研究は、様々な方法を用いて 報告されている[26, 28, 29].本研究では、Calix-S6の添加に伴う MBの可視光 領域の吸収スペクトル変化から、包接化合物の挙動を見積もった.

MB は水溶液中では2量体を形成することが知られているが,アルコールを添加することで2量体の形成を抑制することが可能である[30]. 実際 Figure 2 に水-メタノール混合溶媒において,メタノールの体積分率に対する MB の吸収スペクトルの変化を示している.本研究で用いる MB 溶液の濃度は比較的低いが,水に溶かすとわずかに2量体の形成が伺える.メタノールの比率 10% で吸光度が増加し,2量体からモノマーへと変化していることが分かる.本研究で用いる水-メタノール混合溶媒中では,メタノールの比率も十分高く二量体のピークも確認できないことから MB はモノマーとして扱うことが出来る.

フェノチアジン色素である MB は正電荷を有した有機分子であり、負電荷と 疎水性空孔を有する Calix-S6 と包接化合物を形成することが報告されている [31]. MB を水-メタノール混合溶媒(6:4(v/v))に溶かした溶液に Calix-S6 を添加 すると、Calix-S6 の添加に伴い MB の極大吸収波長($\lambda_{max} = 660 \text{ nm}$)付近の吸光 度が減少し、わずかに長波長シフトした.この結果は報告されている現象と同 様のものであり、包接化合物が形成していると考えられる(Figure 3).



Figure 2. Absorption spectra of MB in water-methanol mixture: $[MB]_0 = 8.83 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, [methanol] = (1) 0, (2) 10, (3) 20, (4) 30, (5) 40,$ (6) 50, (7) 70, (8) 90, (9) 100 %(v/v).



Figure 3. Absorption spectra of MB in water-methanol mixture (6 : 4 (v/v)) containing different Calix-S6 concentrations at 298 K : $[MB]_0 = 1.33 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³ and $[Calix-S6]_0 = (1) 0, (2) 1.79, (3) 3.57, (4) 5.36, (5) 7.14, (6) 8.93 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³.

包接における化学量論比および構造の決定は,包接化合物形成の際の包接平 衡式の特定およびホスト分子とゲスト分子の間に働く相互作用の検討に必要で ある. MB と Calix-S6 が包接化合物を形成することが報告されてはいるが,化学 量論比の決定は十分になされていない. 化学量論比を明確にするために連続変 化法として知られている Job's plot を用いて決定し,包接化合物の構造は MB の プロトンの¹H NMR スペクトルシフトより推定した.

Job's plot とは、金属と配位子の錯体形成比を求めるのに用いられる手法である[32, 33]. この手法では、金属の濃度と配位子の濃度の和を一定にした状態で金属と配位子のモル比を変化させ、形成した錯体の吸収スペクトルを測定する. 形成した錯体の特定波長における吸光度をモル分率に対してプロットし、極大値(もしくは極小値)をとるモル分率から錯体形成比を見積もることが出来る.

本研究では、フェノチアジン色素である MB と Calix-S6 の濃度の和を一定と し、可視吸光スペクトルの変化から化学量論比を決定した.上述のとおり MB は包接されると極大吸収波長よりも短波長の領域では吸光度が減少するため、 極小値をとるモル分率から包接錯体形成比を見積もった. Figure 4 に示した通り、 モル分率が 0.5、すなわちホストである Calix-S6 とゲストである MB のモル比が 1:1 のとき極小値をとっていることから、1:1 の包接化合物の形成が示唆された.



Figure 4. Job's plot for the MB-Calix-S6 complex formation.

また、¹H NMR スペクトルシフトによる包接化合物の構造推定を行った. **Figure 5** にフリーの MB と, Calix-S6 と MB の包接化合物の ¹H NMR スペクトル を示している. MB と Calix-S6 の系において、フリーの MB と包接された MB のスペクトルが分離していないのは、MB と Calix-S6 の包接平衡が早いために 2 つのピークが加重平均化され、1 つのピークしか観測されていないためと考えら れる. 新海ら[34-36]は Calix-Sn の空孔内にゲスト分子が包接されると、磁気異 方性の効果によりゲスト分子のプロトンが遮蔽化されるためにゲストのシグナ ルが高磁場シフトすると報告している.実験結果も同様に、MB のすべてのピー クが高磁場シフトしていることから、¹H NMR スペクトルからも MB が Calix-S6 に包接されていることが示唆された. さらに、ピークの化学シフトの変化量を 比較すると、C⁴-H が最も大きく高磁場シフト($\Delta\delta$ = 0.45)し、つづいて N-CH₃($\Delta\delta$ = 0.40)、C²-H ($\Delta\delta$ = 0.30)と続き C¹-H が最も小さい高磁場シフト($\Delta\delta$ = 0.20)をして いる. これらの結果より、MB と Calix-S6 は 1:1 の包接化合物を形成しており、 その構造は Figure 6 に示したように MB のジメチルアミノ基が Calix-S6 の空孔 内に位置し、MB の 1/3 程度を部分的に包接した構造であると推定した.



Figure 5. ¹H NMR spectra of MB ([MB]₀ = $4.57 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) : [Calix-S6] = (a) 0 and (b) $4.68 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.



Figure 6. Plausible structure of the inclusion complex of MB with Calix-S6.

2.3.1.2 包接定数の見積もり(BH plot)

前節の結果から, MB と Calix-S6 は 1:1 の包接化合物を形成することが分かった. そこで, Calix-S6 による MB の包接能力を見積もるために包接定数 *K*_{MB} を 求めた. 包接定数 *K*_{MB}の決定のために, MB 溶液に Calix-S6 を添加した際の吸 収スペクトルの変化を測定した(Figure 7a). Calix-S6 の添加に伴い 660 nm 付近 の吸光度が減少していることが分かる. 吸収スペクトルの変化量から, 解析式 Benesi-Hildebrand (BH)式[37]を用いて解析し包接定数 *K*_{MB}を算出した. BH 式の 導出は以下のとおりである.

$$MB + Calix - S6 \quad \underbrace{K_{MB}}_{K_{MB}} \quad Complex \qquad (1)$$

上記の平衡が成立している系において, Calix-S6 が MB よりも大過剰に存在している場合,包接定数 K_{MB} は以下のように表すことが出来る.

 $K_{\text{MB}} = \frac{[\text{Complex}]}{[\text{MB}][\text{Calix} - \text{S6}]} = \frac{[\text{Complex}]}{([\text{MB}]_0 - [\text{Complex}])[\text{Calix} - \text{S6}]_0} \quad (2)$

Lambert-Berrの法則より、任意の波長での吸光度 Aobs は次のように表せる.

 $A_{\rm obs} = \varepsilon_{\rm MB}[\rm MB] + \varepsilon_{\rm Complex}[\rm Complex]$

 $= \varepsilon_{\text{MB}}[\text{MB}]_0 + (\varepsilon_{\text{Complex}} - \varepsilon_{\text{MB}})[\text{Complex}]$ (3) MB単体の吸光度を A_{MB} で表し、 $\Delta E = A_{\text{obs}} - A_{\text{MB}}$ および $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\text{Complex}} - \varepsilon_{\text{MB}}$ とすると

$$\Delta E = \Delta \varepsilon [\text{Complex}] \qquad (4)$$

(4)式を(2)式に代入すると

$$\frac{[\text{MB}]_0[\text{Calix} - \text{S6}]_0}{\Delta E} = \frac{1}{K_{\text{MB}}\Delta\varepsilon} + \frac{1}{\Delta\varepsilon}[\text{Calix} - \text{S6}]_0$$
(5)

両辺を[MB]0で割ることにより,

$$\frac{[\text{Calix} - \text{S6}]_0}{\Delta E} = \frac{1}{K_{\text{MB}} \Delta \varepsilon [\text{MB}]_0} + \frac{1}{\Delta \varepsilon [\text{MB}]_0} [\text{Calix} - \text{S6}]_0$$
(6)

以上のように Benesi-Hildebrand 式((6)式)を得る. この式からゲスト分子の濃度に よらず包接定数を決定することが出来る.

MB と Calix-S6 が 1:1 包接化合物を形成している場合,(6)式より[Calix-S6]₀/ ΔE に対する Calix-S6 の初濃度[Calix-S6]₀のプロット(BH plot)は,直線関係を示す. 包接定数 K_{MB} はその直線の切片の値を傾きの値で割った値,すなわち(切片)/(傾 き)で決定される.

水-メタノール混合溶媒(6:4 (v/v))中において, MB 溶液に Calix-S6 を添加した 際の吸光度変化(Figure 7a)を用いて BH plot を行ったところ,良い直線関係が得 られた(Figure 7b). このことからも MB と Calix-S6 は 1:1 包接化合物を形成して いることが示唆された.また,直線の切片と傾きから包接定数 $K_{\rm MB}$ を算出した ところ $K_{\rm MB} = (2.90 \pm 0.20) \times 10^3 \, {\rm mol}^{-1} \, {\rm dm}^3$ であった.

これ以降 MB と Calix-S6 の包接定数に及ぼす溶媒極性,温度,圧力の効果について検討するが,包接定数はすべて BH plot により決定した.



Figure 7. (a) Absorption spectra of MB in water-methanol mixture (6 : 4 (v/v)) containing different Calix-S6 concentrations at 298 K: $[MB]_0 = 1.33 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³ and $[Calix-S6]_0 = (1) 0, (2) 1.79, (3) 3.57, (4) 5.36, (5) 7.14, (6) 8.93 \times 10^{-4} mol dm⁻³. (b) Determination of inclusion equilibrium constant according to Benesi-Hildebrand equation (Eq (6)) in water-methanol (6 : 4 (v/v)) mixture at 298 K: <math>[MB]_0 = 1.33 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³ and $[Calix-S6]_0 = 0 \sim 9.03 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³.

2.3.1.3 包接における溶媒極性効果

溶媒の性質を表すものとして誘電率などが挙げられるが、本研究では様々な 溶媒極性の微視的パラメーターのひとつである *E*_T(30)値を用いて,混合溶媒の極 性による影響について検討した.

*E*_{*T}(30)値とは、N-フェノールピリジニウムベタイン(Scheme 2)の吸収遷移エネ ルギーであり、これは溶媒極性の尺度を示すものである.溶液の吸収スペクト ルの位置は、溶媒の極性によって大きく変わる.<i>N-フェノールピリジニウムベ* タインは、レイチャード試薬と呼ばれ、溶媒の極性を調べるために用いられる. 本研究で用いられている *E*_{*T*}(30)値は、(7)式を用いて求められ、ベタインの最大 吸収波長をエネルギーに換算したものである(Figure 8).*E*_{*T}(30)値が大きければ大* きいほど極性が高く、小さければ小さいほど極性が低い.溶媒の極性を調べる ため、水とメタノールの混合溶媒中におけるベタインの最大吸収波長(λ_{max})を測 定した(Table 1).ここで算出した値を用いて、包接における溶媒極性の効果につ いて検討する.</sub></sub>



Scheme 2. Structure of *N*-phenolpyridiniumbetaine.



Figure 8. Absorption spectrum of N-phenolpyridiniumbetaine in water-methanol (6:4 (v/v)) mixture.

Table 1. $E_{\rm T}(30)$ values of water-methanol mixtures

Solvent	λmax / nm	$E_T(30) / \text{kJ mol}^{-1}$
H ₂ O-MeOH (7 : 3 (v/v))	478.0	250.3
H ₂ O-MeOH (6 : 4 (v/v))	485.0	246.7
H ₂ O-MeOH (5 : 5 (v/v))	489.6	244.0

溶媒の極性を変化させるため水とメタノールの割合を変えた混合溶媒中における, MB と Calix-S6の包接定数 *K*_{MB} を前述の BH plot を用いて算出した(**Table 2.**). *E*_T(30)値の低下, つまり溶媒の極性が下がるにつれ包接定数 *K*_{MB} が減少していることが分かる(**Figure 9**)

Solvent	$10^{-3} K_{\rm MB} / {\rm dm}^3 {\rm mol}^{-1}$	$E_T(30) / \text{kJ mol}^{-1}$
H ₂ O-MeOH (7 : 3 (v/v))	6.13 ± 0.05	250.3
H ₂ O-MeOH (6 : 4 (v/v))	2.90 ± 0.02	246.7
H ₂ O-MeOH (5 : 5 (v/v))	2.00 ± 0.02	244.0

Table 2. The equilibrium constants $K_{\rm MB}$ for the inclusion complexation ofMB with Calix-S6 at 298 K



Figure 9. Plots of $\ln K_{\rm MB}$ for the inclusion complexation of MB against $E_{\rm T}(30)$.

以上の結果からは,溶媒の極性は MB と Calix-S6 の包接化合物の安定性に強 く影響を与えているものと推定できる.ただし, Calix-S6 が包接化合物を形成す るドライビングフォースとしては,疎水性相互作用(疎水効果)や静電的相互 作用,双極子-双極子相互作用,水素結合などが考えられているが,MB と Calix-S6 の包接においてそれらの相互作用がどの程度,どのような割合で作用するかを 以上の結果から明確にすることはできない.次節において温度効果の結果とと もに検討する.

2.3.1.4 包接における温度効果

包接化合物の形成は、ゲスト分子がホスト分子に包接され、包接化合物を作 るという2分子が1つの錯体になる反応であり、この点についてだけ考慮すれ ばエントロピー的に不利な反応である.実際には、ゲスト分子およびホスト分 子からの脱溶媒和や、分子の周りに存在する溶媒の微視的構造の変化、エント ロピー損失を補うほどのエンタルピー利得が得られるなど様々な要因により包 接化合物形成は進行する.水中における,β-cyclodextrin (β-CD)と有機分子との 包接化合物形成においては、エントロピーの寄与が比較的大きいことが知られ ている. Blanco らはβ-CD と 2-chlorobenzophenone の包接における温度効果を検 討し、ギブズエネルギーに与えるエンタルピーおよびエントロピーの寄与が同 程度であると報告している[38]. Liu らは, β-CD と Acridine red の包接において はエンタルピーの寄与はほとんどなくエントロピーが支配的であると報告して いる[39]. 両者は共にエントロピーの寄与が大きい理由として、エントロピー駆 動と考えられている疎水性相互作用が包接化合物形成において大きく寄与して いるためだと結論付けている.β-CD と Calix-S6 では包接化合物形成に働く相互 作用に違いはあるが、包接化合物形成における重要な因子を考えるうえで、包 接における温度効果を検討することは効果的である.

水-メタノール混合溶媒(6:4 (v/v))中において,異なる温度下で MB と Calix-S6 の包接定数 *K*_{MB} を算出した(**Table 3**). この結果より,温度の上昇に伴い MB と Calix-S6 の包接定数 *K*_{MB} が減少していることが分かる.

Table 3.	The equilibrium constants $K_{\rm MB}$ for the inclusion complexation of MB	,
with Calix	-S6 in a water-methanol (6 : $4 (v/v)$) mixture at various temperatures	

$10^{-3} K_{\rm MB} / {\rm dm}^3 { m mol}^{-1}$				
288K	298K	308K		
6.28 ± 0.04	2.90 ± 0.02	2.05 ± 0.03		

つづいて各温度における包接定数 K_{MB} の値から MB の包接に際してのエンタルピー変化 ΔH° およびエントロピー変化 ΔS° を見積もった.

$$\Delta G^{o} = -RT \ln K_{\text{MB}}$$
(7)
$$\ln K_{\text{MB}} = -\frac{\Delta H^{o}}{RT} + \frac{\Delta S^{o}}{R}$$
(8)

ギブズエネルギー変化 ΔG° は(7)式より包接定数 K_{MB} から算出でき、ギブズエ ネルギー変化 ΔG° はエンタルピー変化 ΔH° とエントロピー変化 ΔS° を用いて表せ る.両辺を-RT で割ることで van't Hoff の式((8)式)が導かれる.(8)式に従い、1/T に対して $\ln K_{MB}$ をプロットすると直線関係が得られ(Figure 10)、その傾きからエ ンタルピー変化 ΔH° を、切片からエントロピー変化 ΔS° を見積もったところ、 ΔH° = -40.7 ± 3.6 kJ mol⁻¹、 ΔS° = -69 ± 12 J K⁻¹ mol⁻¹、 $T\Delta S^{\circ}_{298K}$ = -20.6 ± 3.6 kJ mol⁻¹ となった.



Figure 10. Plots of $\ln K_{\rm MB}$ against 1/T for the inclusion complexation of MB with Calix-S6 in a water-methanol mixture (6 : 4 (v/v)).

エンタルピー変化 ΔH^{0} が大きな負の値をとっていることから, MB と Calix-S6 の包接においてはエンタルピーの寄与が大きいと言える.前述の β -CD の例のよ うに疎水性相互作用の寄与が大きい場合,エントロピー変化 ΔS^{0} は正の値を示す はずである. MB と Caix-S6 の包接においてエンタルピー変化 ΔH^{0} が大きな負の 値を示す要因としては静電相互作用や水素結合などが考えられる.水素結合が 形成されるとすればホスト側はCalix-S6 の lower rim の-OH 基の部分ではあるが, 2.3.1.1 節において推定した包接化合物の構造を考えると,ゲストの MB に Calix-S6 の-OH 基と水素結合を形成できるような官能基はないと考えられる. 2.3.1.1 節において推定した MB と Calix-S6 の包接化合物の構造が, MB の S 原 子上に偏った正電荷と, Calix-S6 の upper rim に位置する負電荷を有した SO₃⁻⁻基 が近接した構造でもあることから,水-メタノール混合溶媒(6:4 (v/v))中におけ る包接には静電相互作用が大きく寄与していると考えられる.したがって前節 で述べたように, MB と Calix-S6 の包接においては様々な相互作用が関与してい るが,その中でも静電相互作用が大きく寄与していると考えられる.

2.3.1.5 包接における圧力効果

前節でも触れたように、包接化合物の形成はゲスト分子の安定化だけでなく、 ゲスト分子およびホスト分子の脱溶媒和やホスト分子の空孔内部に存在する溶 媒分子の押し出しなど、様々な要因の結果起こるものである[31,40].そのため、 包接における反応体積を見積もることは、周囲の溶媒がゲスト分子やホスト分 子に与える影響を知る上で有用な情報となりうる.また、加圧によって包接定 数が変化するのであれば、圧力による包接挙動の制御が可能である.本節では 高圧力下での MB と Calix-S6 の包接定数 *K*_{MB}を算出し、それらの結果を用いて 反応体積ΔVを見積もることで包接挙動におよぼす圧力の効果について検討する.

水-メタノール混合溶媒中における MB と Calix-S6 の高圧力下での包接定数 K_{MB} を前述の BH plot を用いて算出した(Table 4). この結果より,水-メタノール 混合溶媒(7:3 (v/v))および水-メタノール混合溶媒(6:4 (v/v))中においては,加圧 に伴い包接定数 K_{MB} が増加,すなわち加圧により MB と Calix-S6 の包接化合物 形成が促進されることが分かる(Figure 11). 一方,水-メタノール混合溶媒(5:5 (v/v))中では加圧に伴いわずかではあるが包接定数 K_{MB} が減少,正確に言えば測 定した圧力範囲内では誤差範囲内で包接定数 K_{MB} が一致するという興味深い結 果が得られた.さらに,水-メタノール混合溶媒(5:5 (v/v))よりもメタノールの 比率を増やした混合溶媒,つまり極性がさらに低い混合溶媒中では加圧に伴い 包接定数 K_{MB} が減少,すなわち加圧により包接化合物形成が抑制されることが 推測される.この結果より,水-メタノール混合溶媒中における MB と Calix-S6 の包接挙動を圧力および溶媒極性により制御できる可能性が示唆された.

Solvent	$10^{-3} K_{\rm MB} / \rm dm^3 \ mol^{-1}$			
Solvent	1 bar	196 bar	490 bar	784 bar
H ₂ O-MeOH (7 : 3 (v/v))	6.13 ± 0.05	6.89±0.34	7.84 ± 0.39	9.22±0.31
H ₂ O-MeOH (6 : 4 (v/v))	2.90 ± 0.02	3.13 ± 0.18	3.43 ± 0.16	3.81 ± 0.26
H ₂ O-MeOH (5 : 5 (v/v))	2.00 ± 0.02	1.98 ± 0.10	1.93 ± 0.13	1.88 ± 0.11

Table 4. The equilibrium constants K_{MB} for the inclusion complexation of MBwith Calix-S6 at various pressures



Figure 11. Pressure effects on the equilibrium constants for inclusion complexation MB and Calix-S6 in water-methanol mixtures at 298 K: H₂O-MeOH (7 : 3 (v/v))(\bigcirc), H₂O-MeOH (6 : 4 (v/v))(\triangle), H₂O-MeOH (5 : 5 (v/v))(\square).

続いて Table 4 に示す包接定数 $K_{\rm MB}$ を用いて反応体積 ΔV を算出した.反応体積 ΔV はギブズエネルギー変化 ΔG° を圧力で偏微分することで与えられ,(7)式より平衡定数 $K_{\rm MB}$ を用いて算出することが出来る.

$$\Delta V = -RT \left(\frac{\partial \ln K_{\rm MB}}{\partial P} \right)_T - \kappa_{\rm T} RT = -aRT - \kappa_{\rm T} RT \qquad (9)$$
$$\ln K_{\rm MB} = aP + b \qquad (10)$$
$$\kappa_{\rm T} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \qquad (11)$$

ここで Kr は(11)式で表される混合溶媒の等温圧縮率である.等温圧縮率 Kr の値 は水よりもメタノールの方が大きいが,水-メタノール混合溶媒の場合ある比率 において極小値をとることが報告されている[41-44].本研究では,MB 溶液の吸 光度から等温圧縮率を算出した.吸光度は濃度に比例するため,体積に反比例 する.つまり高圧下で溶液が圧縮され体積が減少すると,濃度が上がり結果と して吸光度が増加する.大気圧下での吸光度を A₀ とし,その時の溶液体積を V₀ とすると,ある圧力下での吸光度 A と溶液体積 V は(12)式)で表せる.

$$\ln \frac{V}{V_0} = \ln \frac{A_0}{A} \tag{12}$$

したがって圧力 Pに対して $\ln(A_0/A)$ をプロット(Figure 12)すれば, その傾きから 等温圧縮率 $\kappa_{\rm T}$ を算出することが可能であることが分かる((13)式).

$$\left(\frac{\partial \ln(A_0 / A)}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln(V / V_0)}{\partial P}\right)_T = -\kappa_T \qquad (13)$$

また, (9)式における偏微分係数 *a* は, (10)式より圧力 *P* に対して ln*K*_{MB} をプロット(Figure 11)すれば, その傾きから求めることが出来る. これらの値を用いることで MB と Calix-S6 の包接における反応体積ΔV を算出した(Table 5). 水-メタノール混合溶媒(7:3 (v/v))および水-メタノール混合溶媒(6:4 (v/v))中において反応体積ΔV は負の値をとり, 水-メタノール混合溶媒(5:5 (v/v))中では正の値をとっている.



Figure 12. Plots of $\ln(A_0/A)$ against *P* in a water-methanol mixture(6 : 4 (v/v)).

Solvent	$\Delta V/\mathrm{cm}^3\mathrm{mol}^{-1}$	$10^5 \kappa_{\rm T} / {\rm bar}^{-1}$	Е	$10^7 q_{ m P} / { m bar}^{-1}$
H ₂ O-MeOH (7 : 3 (v/v))	-13.5 ± 0.3	3.48 ± 0.09	77.49 ^[45]	4.69±0.19
H ₂ O-MeOH (6 : 4 (v/v))	-9.44±0.16	3.79 ± 0.05	73.21 ^[45]	5.40 ± 0.17
H ₂ O-MeOH (5 : 5 (v/v))	0.59 ± 0.10	4.66±0.13	67.95 ^[45]	7.14 ± 0.21

Table 5. The ΔV and q_p values of water-methanol mixtures

ここで、体積変化 ΔV をおこす要因について考察する. MB と Calix-S6 の包接 における反応体積 ΔV は、以下の 3 つの項で表すことが出来る((14)式).

(1) ゲスト分子である MB がホスト分子である Calix-S6 に包接されることによる 体積変化 ΔV_{inclu}

(2)MB の包接による Calix-S6 の構造変化による体積変化ΔVconf

(3) 包接に伴う MB および Calix-S6 からの脱溶媒和による体積変化 AV desolv

 $\Delta V = \Delta V_{\text{inclu}} + \Delta V_{\text{conf}} + \Delta V_{\text{desolv}}$ (14)

このうち, 脱溶媒和項ΔV_{desolv}は MB と Calix-S6 およびその包接化合物の電荷 Z や分子半径 r などを用いて以下の式で表される((15)式)[46].

$$\Delta V_{\text{desolv}} = -\frac{1}{2} N_A e^2 \left[\frac{Z_{\text{comp}}^2}{r_{\text{comp}}} - \left(\frac{Z_{\text{MB}}^2}{r_{\text{MB}}} + \frac{Z_{\text{CA}}^2}{r_{\text{CA}}} \right) \right] q_P \qquad (15)$$
$$q_P = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial P} \right)_T \qquad (16)$$

ここで q_P は,誘電率 ε の圧力依存を含む bar⁻¹の次元をもつパラメーターである ((16)式). つまり q_P 値を算出する場合, $\ln \varepsilon$ を圧力 P で偏微分した値が必要とな る.水-エタノール混合溶媒に関しては,Moriyoshi らによって圧力 P に対する誘 電率の変化が報告されている[47]が,本研究で用いている水-メタノール混合溶 媒の組成に関しては報告された例がない.そこで,本研究では大気圧下での誘 電率 ε と等温圧縮率 κ_T を用いて偏微分係数を算出できる Marcus の式((17)式)を用 いて q_P 値を算出した(**Table 5**)[48].

$$\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial P}\right)_{T,P^0} = \left(1.057 \pm 0.031\right)\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}\kappa_T \tag{17}$$

ここで(15)式を(14)式に代入すると反応体積ΔVは次のように表される((18)式).

$$\Delta V = \left(\Delta V_{\text{inclu}} + \Delta V_{\text{conf}}\right) - \frac{1}{2}N_A e^2 \left[\frac{Z_{\text{comp}}^2}{r_{\text{comp}}} - \left(\frac{Z_{\text{MB}}^2}{r_{\text{MB}}} + \frac{Z_{\text{CA}}^2}{r_{\text{CA}}}\right)\right] q_P \qquad (18)$$

したがって,算出した q_P 値に対して反応体積 ΔV をプロットすると,切片の値か ら Calix-S6 の包接にともなう固有の体積変化($\Delta V_{inclu} + \Delta V_{conf}$)が算出できる(Figure 13). さらに(14)式より,それぞれの混合溶媒における反応体積 ΔV から(ΔV_{inclu} + ΔV_{conf})を差し引くことで,脱溶媒和項 ΔV_{desolv} を算出できる(Table 6).



Figure 13. Plots of Δ V against q_p for the inclusion complexation of MB with Calix-S6 at 298 K.

Table 6. Reaction volumes for the inclusion complexation of MB with Calix–S6 at 298 K

Solvent	$\Delta V_{\rm desolv}$ / cm ³ mol ⁻¹	$\Delta V_{\rm inclu} + \Delta V_{\rm conf} / {\rm cm}^3 {\rm mol}^{-1}$
H ₂ O-MeOH (7 : 3 (v/v))	27.0 ± 0.3	-40.5 ± 0.1
$H_2O-MeOH(6:4(v/v))$	31.1 ± 0.2	-40.5 ± 0.1
H ₂ O-MeOH (5 : 5 (v/v))	41.1 ± 0.1	-40.5 ± 0.1
算出した脱溶媒和項 ΔV_{desolv} は溶媒極性の低下に伴い増加している.これは脱 溶媒和分子間の相互作用は溶媒極性が低いと弱くなるため,脱溶媒和に付随す る体積変化が大きくなったのだと考えられる.また,すべての溶媒中において 脱溶媒和項 ΔV_{desolv} は大きな正の値を示しており,水分子が脱離すると仮定する とおよそ 2 分子が脱溶媒和していると見積もれる.したがって MB と Calix-S6 の包接には溶媒和分子の脱溶媒和が寄与していると考えられる.

また, MB が Calix-S6 に包接されることによる体積変化 ΔV_{inclu} を, CPK モデル を用いて見積もった.溶液中では多少値が変わると思われるが, MB の分子量お よび固体密度からモル体積を見積もると約 290 cm³ mol⁻¹である. 2.3.1.1 節にて 推定した MB と Calix-S6 の包接化合物の構造をもとにした CPK モデルを組み立 て, MB の 1/3 程度が空孔内に包接されていることから MB の体積変化をおよそ $\Delta V_{inclu} = -100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} と見積もった. したがって, Calix-S6 の構造変化による体$ $積変化<math>\Delta V_{conf}$ はおよそ $\Delta V_{conf} = 60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ となり, このことから MB の包接によ り Calix-S6 の構造が変化していることが示唆された. シクロデキストリン類と 違い, フェノールユニットの片側だけがメチレン鎖で架橋されたフレキシブル な分子である Calix-S6 は,取り込むゲスト分子に応じて構造を変化させること で包接化合物の安定性を高めることが出来ることを示唆している. 以上の結果 より, 圧力および溶媒極性を変化させることで MB と Calix-S6 の包接挙動を制 御できることが分かった.

36

2.3.2 IL と Calix-S6 の包接挙動の解明

前節では水 - アルコール混合溶媒中において MB と Calix-S6 が包接化合物を 形成し,溶媒極性,温度,圧力により包接挙動を制御できることがわかった. 本節では,MB と Calix-S6 の包接挙動をインディケーターとして,イミダゾリウ ム塩(イオン性液体:IL)と Calix-S6 の包接挙動についての検討を行った.

2.3.2.1 包接化合物の構造決定および包接定数の見積もり

本研究に用いたイミダゾリウム塩はカチオンとカウンターアニオンからなる 塩であり、このうちカチオンは正電荷を有した有機分子であるため、MBの場合 と同様にCalix-S6と1:1の包接化合物を形成することが¹H NMR スペクトルシフ トに基づいた考察より報告されている[40].本研究では水-メタノール混合溶媒 を用いているため, D₂O-CD₃OD 混合溶媒(6:4 (v/v))中におけるイミダゾリウム 塩 bmimCl の¹H NMR スペクトルシフトにより包接化合物の構造推定を行った. **Figure 14** に bmimCl と, Calix-S6 と bmimCl の包接化合物の¹H NMR スペクトル を示している. bmimClの¹H NMR スペクトルの帰属は Holbrey らと Cammarata らの報告に基づいて行なった[49]. MB と Calix-S6 の系と同様に,包接平衡が早 いためにフリーの bmimCl と包接された bmimCl のスペクトルが加重平均化され 1つのピークとして観測された. 2.3.1.1 節で述べたように Calix-Sn の空孔内にゲ スト分子が包接されると、磁気異方性の効果によりゲスト分子のプロトンが遮 蔽化されるために高磁場シフトする.実験結果もまた, bmimCl のすべてのピー クが高磁場シフトしていることから,¹H NMR スペクトルから bmimCl が Calix-S6 に包接されていることが示唆された. 化学シフトを比較すると、イミダゾール 環のプロトン(Δδ = 0.60(C²-H), 0.70(C⁴-H), 0.74(C⁵-H))の方がブチル鎖のプロトン よりも化学シフトの変化量が大きく、さらにブチル鎖のプロトン同士を比べる と末端に近づくにすれ変化量は小さくなった($\Delta \delta = 0.60(C^{1'}-H), 0.50(C^{2'}-H),$ 0.42(C^{3'}-H), 0.32(C^{4'}-H)). また, アルキル鎖長が異なる emimCl, hmimCl, omimCl についても同様の結果が得られ、これらの包接化合物は Figure 15 に示したよう に Calix-S6 がイミダゾリウム塩のアルキル鎖長に関係なくイミダゾール環部分 を部分的に包接した構造であると推定した. なお bmimBF4, bmimPF6 と bmimCl の間にも差異は見られず、カウンターアニオンによる違いも確認できなかった.



Figure 14. ¹H NMR spectra of bmimCl ([bmimCl]₀ = $2.99 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) : [Calix-S6] = (a) 0 and (b) $2.97 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.



Figure 15. Plausible structure of the inclusion complex of bmimCl with Calix-S6.

水-メタノール混合溶媒中において、イミダゾリウム塩と Calix-S6 の 1:1 包接 化合物が形成されていることが確認できたため、Calix-S6 によるイミダゾリウム 塩の包接能力を見積もるために包接定数 $K_{\rm L}$ を算出した. しかしながら、イミダ ゾリウム塩は可視光領域に吸収を持たないため、2.3.1.2 節で MB と Calix-S6 の 包接定数 $K_{\rm MB}$ の算出に用いた BH plot は使用できない. Miskolczy らは、ゲスト 分子である 4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI)とホスト分子である cucurbit[7]uril (CB[7])の水中における包接定数を DAPI の蛍光強度の変化から算 出したのち、DAPI をインディケーターとすることで発光しないイオン性液体と CB[7]の包接定数を、DAPI の蛍光強度の変化から算出する方法を報告している [28].本研究ではこの方法を参考にし、イミダゾリウム塩と Calix-S6 の系に MB を加えることで競争的包接機構を構築し、MB と Calix-S6 の包接挙動をインディ ケーターとすることでイミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接定数 $K_{\rm L}$ を MB の吸光 度変化から間接的に決定した. 以下に MB をインディケーターとして用いてホ スト分子とイミダゾリウム塩の包接定数 $K_{\rm L}$ を算出するための解析式の導出を 示す.

便宜上ホスト分子を Host, イミダゾリウム塩(イオン性液体)を IL と表す. MB をインディケーターとして用いて IL と Host の包接定数 $K_{\rm IL}$ を算出するため に 3 種類の溶液を調整する. 1 つは MB のみを含む溶液(溶液 A)であり, この溶 液の吸光度を A^0 と表す. 2 つめは MB と Host を含む溶液(溶液 B) であり, こ の溶液中における MB の濃度を $[MB]^{\rm Host}$, Host の濃度を $[Host]^{\rm Host}$, MB と Host の 包接化合物の濃度を $[Host-MB]^{\rm Host}$ と表し,溶液の吸光度を $A^{\rm Host}$ とする.3 つめは, MB, Host, IL を含む溶液(溶液 C) であり, この溶液中における MB の濃度を $[MB]^{\rm Host, IL}$, Host の濃度を $[Host]^{\rm Host, IL}$, MB と Host の包接化合物の濃度を $[Mst]^{\rm Host, IL}$, Kot の濃度を $[Host]^{\rm Host, IL}$, Kot の濃度を $[Host]^{\rm Host, IL}$ と表し,溶液の吸光度を $A^{\rm Host, IL}$ と表し, なお, MB の初濃度は全

MB 及び IL が Host と 1:1 包接化合物を形成する場合,それぞれの包接平衡は 以下のように表される.

 $\mathbf{MB} + \mathbf{Host} \quad \underbrace{K_{\mathrm{MB}}}_{\mathbf{K}} \quad \mathbf{Host} - \mathbf{MB} \quad (19)$

$$K_{\rm MB} = \frac{[\rm Host-MB]}{[\rm Host][\rm MB]}$$
(20)
IL+Host $\xrightarrow{K_{\rm IL}}$ Host-IL (21)
 $K_{\rm IL} = \frac{[\rm Host-IL]}{[\rm Host][\rm IL]}$ (22)

溶液 B における MB と Host の包接化合物の濃度は,(20)式のフリーの MB と Calix-S6 の濃度をそれぞれの初濃度と包接化合物の濃度を用いて表し((23)式), そこから得られる 2 次方程式((24)式)を解くことで算出できる((25)式). なお, [Host]₀^{Host} = 0 のとき[Host-MB]₀^{Host} = 0 となるので,2 つの解のうち根号の前の符 号が負である(25)式が解となる.よって(25)式より,溶液 B における MB と Host の包接化合物濃度は,MB および Calix-S6 の初濃度と包接定数 *K*_{MB} を用いて算 出できる.

$$K_{\rm MB} = \frac{[\rm Host-MB]^{\rm Host}}{([\rm Host]_0 - [\rm Host-MB]^{\rm Host})([\rm MB]_0 - [\rm Host-MB]^{\rm Host})}$$
(23)

$$([\text{Host}-\text{MB}]^{\text{Host}})^2 - \left([\text{Host}]_0 + [\text{MB}]_0 + \frac{1}{K_{\text{MB}}}\right) [\text{Host}-\text{MB}]^{\text{Host}} + [\text{Host}]_0 [\text{MB}]_0 = 0$$
(24)

$$[\text{Host}-\text{MB}]^{\text{Host}} = \frac{\left([\text{Host}]_0 + [\text{MB}]_0 + \frac{1}{K_{\text{MB}}}\right) - \sqrt{\left([\text{Host}]_0 + [\text{MB}]_0 + \frac{1}{K_{\text{MB}}}\right)^2 - 4[\text{Host}]_0[\text{MB}]_0}}{2}$$
(25)

溶液 B における MB と Host の包接化合物濃度[Host-MB]^{Host} と,溶液 A, B, C それぞれの吸光度を用いることで,溶液 C における MB と Host の包接化合物濃 度[Host-MB]^{Host, IL}を算出することが出来る.溶液 A, B, C の吸光度はそれぞれ 以下のように表せる.

$$A^0 = \varepsilon_{\rm MB} [\rm MB]_0 \qquad (26)$$

$$A^{\text{Host}} = \varepsilon_{\text{MB}} [\text{MB}]^{\text{Host}} + \varepsilon_{\text{Host}-\text{MB}} [\text{Host}-\text{MB}]^{\text{Host}}$$

= $\varepsilon_{\text{MB}} [\text{MB}]_0 + (\varepsilon_{\text{Host}-\text{MB}} - \varepsilon_{\text{MB}}) [\text{Host}-\text{MB}]^{\text{Host}}$ (27)

$$A^{\text{Host,IL}} = \varepsilon_{\text{MB}} [\text{MB}]^{\text{Host,IL}} + \varepsilon_{\text{Host}-\text{MB}} [\text{Host}-\text{MB}]^{\text{Host,IL}}$$

$$= \varepsilon_{\text{MB}} [\text{MB}]_0 + (\varepsilon_{\text{Host}-\text{MB}} - \varepsilon_{\text{MB}}) [\text{Host}-\text{MB}]^{\text{Host,IL}}$$
(28)

よって、以下の関係が導ける.

$$A^{\text{Host,IL}} - A^{0} = (\varepsilon_{\text{Host-MB}} - \varepsilon_{\text{MB}})[\text{Host-MB}]^{\text{Host,IL}}$$
(29)
$$A^{\text{Host}} - A^{0} = (\varepsilon_{\text{Host-MB}} - \varepsilon_{\text{MB}})[\text{Host-MB}]^{\text{Host}}$$
(30)

したがって, (29)式と(30)式より溶液 C における MB と Host の包接化合物濃度 [Host-MB]^{Host, IL}は(31)式より算出できる.

$$[\text{Host-MB}]^{\text{Host,IL}} = \frac{A^{\text{Host,IL}} - A^0}{A^{\text{Host}} - A^0} [\text{Host-MB}]^{\text{Host}}$$
(31)

溶液 C におけるフリーの MB の濃度は[Host-MB]^{Host, IL}の値を用いて算出できる.

$$[MB]^{Host,IL} = [MB]_0 - [Host - MB]^{Host,IL}$$

=
$$[MB]_0 - \frac{A^{Host,IL} - A^0}{A^{Host} - A^0} [Host - MB]^{Host}$$
(32)

溶液 C におけるフリーの Host の濃度は, (20)式と[MB]^{Host, IL}, [Host-MB]^{Host, IL}の 値を用いて算出できる.

$$[\text{Host}]^{\text{Host,IL}} = \frac{[\text{Host} - \text{MB}]^{\text{Host,IL}}}{K_{\text{MB}}[\text{MB}]^{\text{Host,IL}}}$$
(33)

溶液 C において Host は MB と包接化合物を形成しているか, IL と包接化合物を 形成しているか, フリーとして存在しているかのいずれかである.したがって, 溶液 C における IL と Host の包接化合物の濃度は, Host の初濃度とこれらの各 成分の濃度から算出することが出来る.

[IL-Host]=[Host]₀-[Host]^{Host,IL}-[Host-MB]^{Host,IL} (34) 溶液 C におけるフリーの IL の濃度は, [IL-Host]の値を用いて算出できる.

$$[IL] = [IL]_0 - [IL - Host]$$
(35)

ここで(22)式を書き換えると(36)式となる.

$$\frac{[\text{Host} - \text{IL}]}{[\text{Host}]^{\text{Host},\text{IL}}} = K_{\text{IL}}[\text{IL}]$$
(36)

したがって(36)式より,(33),(34),(35)式より算出した値を用いて[IL]に対して [Host-IL]/[Host]^{Host, IL} をプロットすると原点を通る直線が得られ,その傾きから 包接定数 *K*_{IL}を決定することが出来る.

水-メタノール混合溶媒(6:4 (v/v))中における bmimCl と Calix-S6 の包接定数

 $K_{\rm L}$ を算出するために吸光度を測定し(Figure 16),それらの値を用いて各成分の 濃度を算出し上述のプロットを行ったところ良い直線関係が得られた(Figure 17). この直線関係が得られたことから MB をインディケーターとして間接的に 包接定数 $K_{\rm L}$ を求めるこの方法は妥当なものと思われる. 直線の傾きから包接定 数 $K_{\rm L}$ を算出したところ $K_{\rm L}$ = 903 ± 17 mol⁻¹ dm³ となった.

以降イミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接定数に及ぼす溶媒極性,温度,圧力 の効果について検討するが,包接定数はすべて本節の方法により決定した.



Figure 16. Absorption spectra of MB and MB-Calix-S6 in water-methanol (6 : 4 (v/v)) mixture containing different concentrations of bmimCl at 298 K: $[MB]_0 = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[Calix-S6]_0 = 5.77 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[bmimCl]_0 = (0) 0$, (1) 0.51, (2) 1.18, (3) 1.69, (4) 2.36, (5) $3.38 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ and (6) $[MB]_0 = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[Calix-S6]_0 = 0 \text{ mol dm}^{-3}$, $[bmimCl]_0 = 0 \text{ mol dm}^{-3}$.



Figure 17. Determination of the inclusion equilibrium constant in water-methanol (6 : 4 (v/v)) mixture at 298 K :[MB]₀ = 1.04×10^{-5} mol dm⁻³, [Calix-S6]₀ = 5.77×10^{-4} mol dm⁻³, [bmimCl]₀ = 0.51, 1.18, 1.69, 2.36, 3.38×10^{-3} mol dm⁻³.

2.3.2.2 包接における溶媒極性効果

溶媒の極性を変化させるため、水とメタノールの割合を変えた混合溶媒中に おける、イミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接定数 K_{IL} を 4.2.1 節で示した MB を インディケーターとして利用する方法を用いて算出した(Table 7). MB と Calix-S6 の包接化合物ほどではないが、比較的大きな包接定数 K_{IL} を示している ことからイミダゾリウム塩と Calix-S6 においても安定な包接化合物を形成して いることがわかった.また、MB と Calix-S6 の場合と同様に $E_{T}(30)$ 値の低下、つ まり溶媒の極性が下がるにつれ、すべてのイミダゾリウム塩の包接定数 K_{IL} が減 少していることが分かる(Figure 17).カチオンの比較をすると、水-メタノール 混合溶媒(6:4 (v/v))中において emimCl、bmimCl、hmimCl とアルキル鎖が長くな るにつれ、包接定数が増加するが、さらにアルキル鎖が長い omimCl については 減少に転じるという結果が得られた.

さらに、一部誤差範囲内で一致している値もあるが bmimBF₄, bmimPF₆, bmimCl で比較するとカウンターアニオンが異なるとわずかに包接定数 K_{IL} の値 に違いがみられるという結果が得られた. この3種のイミダゾリウム塩のうち, bmimCl についてはどの極性においても他 2種 (bmimBF₄, bmimPF₆)のイミダ ゾリウム塩よりも包接定数が小さいという結果が得られた.

以上の結果から,溶媒の極性はイミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接化合物の 安定性に強く影響を与えているものと推定できる.ただし,2.3.1.3 節でも述べ たように Calix-S6 が包接化合物を形成するドライビングフォースとしては,疎 水性相互作用(疎水効果)や静電的相互作用,双極子-双極子相互作用,水素結 合などが考えられるが,IL と Calix-S6 の包接においてそれらの相互作用がどの 程度,どのような割合で作用するかを以上の結果から明確にすることはできな い.したがってイミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接における相互作用について は,次節の温度効果の結果とともに検討する.

	$10^{-2} K_{\rm IL} / \rm{dm}^3 mol^{-1}$					$E_T(30)$ /	
Solvent	emimCl	bmimBF ₄	bmimPF ₆	bmimCl	hmimCl	omimCl	kJ mol ⁻¹
$H_2O-MeOH$ (7:3 (v/v))	10.31 ± 0.10	12.94±0.17	13.62 ± 0.46	12.89±0.23	12.20±0.10	12.11±0.21	250.3
$H_2O-MeOH$ (6:4(v/v))	8.03±0.06	9.40±0.03	10.00 ± 0.15	9.03±0.17	9.40±0.12	9.04±0.09	246.7
H ₂ O-MeOH (5 : 5 (v/v))	6.30±0.16	9.02±0.27	9.13±0.21	8.56±0.10	7.49±0.16	8.52±0.09	244.0

Table 7. The equilibrium constants K_{IL} for the inclusion complexation of IL with Calix-S6 at 298 K



Figure 17. Plots of $\ln K_{IL}$ for the inclusion complexation of IL against $E_{T}(30)$; ∇ : emimCl, O: bmimBF₄, Δ : bmimPF₆, \Box : bmimCl, \diamondsuit : hmimCl, \bigcirc : omimCl.

2.3.2.3 包接における温度効果

水-メタノール混合溶媒(6:4 (v/v))中において,異なる温度で IL と Calix-S6 の 包接定数 $K_{\rm L}$ を算出した(Table 8). この結果より,温度の上昇に伴いすべてのイ ミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接定数 $K_{\rm L}$ が減少していることが分かる. 2.3.1.4 節と同様に van't Hoff の式((8)式)に従い, 1/T に対して $\ln K_{\rm L}$ をプロットすると直 線関係が得られ(Figure 19),その傾きからは包接平衡におけるエンタルピー変化 ΔH^{0} を,切片からはエントロピー変化 ΔS^{0} を見積もった(Table 9).

Table 8. The equilibrium constants K_{IL} for the inclusion complexation of IL with Calix-S6 in a water-methanol (6 : 4 (v/v)) mixture at various temperatures

Tomporatura			$10^{-2} K_{\rm IL}$ /	dm ³ mol ⁻¹		
Temperature	emimCl	$bmimBF_4$	bmimPF ₆	bmimCl	hmimCl	omimCl
288K	10.60 ± 0.10	12.81±0.12	13.90±0.20	12.51±0.11	14.02 ± 0.13	13.01±0.60
298K	8.03 ± 0.06	9.40±0.03	10.00 ± 0.15	9.03±0.17	9.40±0.12	9.04±0.09
308K	6.68±0.02	7.02±0.19	7.85±0.26	6.77±0.09	6.88±0.13	6.62±0.08



Figure 19. Plots of $\ln K_{IL}$ against 1/T for the inclusion complexation of IL with Calix-S6 in a water-methanol mixture (6 : 4 (v/v): ∇ : emimCl, \bigcirc : bmimBF₄, \triangle : bmimPF₆, \Box : bmimCl, \diamondsuit : hmimCl, \bigcirc : omimCl.

IL	$\Delta H^{\rm o}$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta S^{\rm o}$ / J K ⁻¹ mol ⁻¹	$T\Delta S^{o}_{298\mathrm{K}} / \mathrm{kJ} \mathrm{mol}^{-1}$
emimCl	-17.2±1.0	-1.78±3.35	-0.53 ± 1.00
bmimBF ₄	-22.2±0.1	-17.7±0.1	-5.27±0.02
bmimPF ₆	-21.2±1.0	-13.4±3.4	-4.00 ± 1.00
bmimCl	-22.6±0.2	-19.2±0.8	-5.74±0.23
hmimCl	-26.3 ± 0.8	-31.2±2.5	-9.30±0.75
omimCl	-24.9±0.4	-27.0±1.4	-8.06±0.41

 Table 9.
 The thermodynamic parameters for the inclusion complexation of IL with Calix-S6

エンタルピー変化ΔH[®]が負の値をとっていることから,本研究で用いたイミダ ゾリウム塩とCalix-S6の包接においてはエンタルピーの寄与が大きいと言える. ホスト分子は MB の場合と同じく Calix-S6 であり、ゲスト分子であるイミダゾ リウム塩も MB と同様電荷を有した有機分子であることから考えうる相互作用 は MB の場合と同様である. したがってイミダゾリウム塩と Caix-S6 の包接にお いてエンタルピー変化ΔH[®] が負の値を示す要因としては静電相互作用や水素結 合などが考えられる.本研究で用いたイミダゾリウム塩のイミダゾリウム環の 水素は、フッ素、酸素、窒素といった原子との間に水素結合を形成することが 報告されており[50], Calix-S6の lower rimの OH 基の部分と水素結合を形成する 可能性はあるが、2.3.2.1 節において推定したイミダゾリウム塩と Calix-S6 の包 接化合物の構造をもとに組み立てた CPK モデルを考慮すると水素結合の形成は 考えにくい. 4.2.1 節において推定したイミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接化合 物の構造が、イミダゾリウム塩の N 原子上に偏った正電荷と、負電荷を有した Calix-S6 の upper rim に位置する-SO₃⁻基が近接した構造でもあることから、水-メタノール混合溶媒(6:4 (v/v))中における包接には静電相互作用が大きく寄与 していると考えられる.

しかしながら, 2.3.1.4 節において算出した MB と Calix-S6 の包接におけるエ

ンタルピー変化の値(ΔH° = -40.7 ± 3.6 kJ mol⁻¹)と比較すると、イミダゾリウム 塩と Calix-S6 の包接におけるエンタルピー変化の値はそれほど大きな負の値を 示していない.この違いはゲスト分子の大きさによるものだと考えられる.MB とイミダゾリウム塩を比べるとイミダゾリウム塩の方が、サイズが小さいため、 MB に比べイミダゾリウム塩は Calix-S6 に包接されている状態でもある程度自 由に運動することができると予想できる.つまり, MB は包接により分子のモビ リティーが非常に低下しているのに対して、イミダゾリウム塩の場合ではモビ リティーの低下が MB より起きていないと考えられる. 疎水性相互作用や脱溶 媒和分子などの寄与があるため、エントロピー変化が分子のモビリティーだけ を反映しているわけではないが、MB の包接におけるエントロピー変化の値が $\Delta S^{\circ} = -69 \pm 12 \, \text{J K}^{-1} \, \text{mol}^{-1}$ であるのに対して、イミダゾリウム塩の場合は MB に 比べかなり小さな負の値を示していることから、包接時のモビリティーに違い があることが予想される. MB の場合のように包接によってモビリティーが下が れば、ホストとゲストの間に働く相互作用を強く保った状態で存在できるため、 結果として MB の包接におけるエンタルピー変化が比較的大きな負の値を示す. 逆にイミダゾリウム塩の場合はモビリティーの低下が MB よりも起きていない 代わりに、相互作用が最も強く働く状態を維持できずエンタルピー変化が小さ な負の値を示していると考えられる.

これはイミダゾリウム塩同士の比較に対しても同様であると考えられる.それは Calix-S6 と emimCl, bmimCl, nmimCl, omimCl それぞれの包接におけるエントロピー変化ΔS^oに対してエンタルピー変化ΔH^oをプロットしたところ良い直線関係が得られているためである(Figure 20). エントロピー変化の値がより大きな負の値になり分子のモビリティーが低下すると,その分ホストとゲストの間に働く相互作用を強く保てる状態となるためエンタルピー変化ΔH^o の値はより大きな負の値を示している. 2.3.2.1 節にてイミダゾリウム塩のアルキル鎖はCalix-S6 の空孔のうち,外側に位置すると推測したが,アルキル鎖長が変わることでエントロピー変化の値ΔS^oが変化していることから,アルキル鎖はイミダゾリウム塩のモビリティーに関与しており,これはすなわち Calix-S6 の空孔サイ

48

ズとの適合性に関与しているのだと考えられる.包接定数を見るとアルキル鎖が emimCl, bmimCl, hmimCl と長くなるにつれ増加しているが, omimCl まで長 くなると減少に転じており,またエントロピー変化の値Δ*S*[®]も emimCl, bmimCl, bmimCl とより大きな負の値へと変化していたが hmimCl よりも omimCl のほう が小さな負の値を示している.これは hmimCl が最も Calix-S6 の空孔サイズに適 合していることが予想される.

カウンターアニオンの比較をすると, 誤差範囲内で一致している値もあるが, 前節と同様にカウンターアニオンに包接定数 K_{IL} が依存するという結果が得ら れた. 熱力学パラメーターも同様にカウンターアニオンに依存する結果となっ ている. これらの結果に基づき次節では包接に及ぼすカウンターアニオンの効 果について詳しく考察する.



Figure 20. Plots of ΔH^o against ΔS^o for the inclusion complexation of IL with Calix-S6 in a water-methanol (6 : 4 (v/v)) mixture .

2.3.2.4 カウンターアニオンとの錯形成定数の見積もり(¹⁹F NMR)

前節までに述べたように、イミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接において、溶 媒極性、温度の効果がイミダゾリウム塩のカウンターアニオンに依存している と考えられる結果が得られた.

近年 He らによって、ホスト分子として知られているβ-CD と様々な種類のイ ミダゾリウム塩との包接に関する報告がなされ、報告の中で He らはイミダゾリ ウム塩のカウンターアニオンがβ-CD と包接化合物を形成していることを示唆し た[51]. その後、Dohnal らは、β-CD と He らが用いていたイミダゾリウム塩の うちの一つである bmimPF₆の包接におけるカウンターアニオンの影響を明らか にするため、¹⁹F-¹H NOESY NMR および ¹³C NMR を用いて調査を行った[26]. 彼らは、イミダゾリウム塩のカウンターアニオンである PF₆はバケツ型をしてい るβ-CD の空孔の狭い方に位置する形で包接されていると報告している.また、 Godinez らは理論計算により、β-CD と PF₆の結合はβ-CD の空孔の狭い方に位置 している 3 つの水酸基と、PF₆のフッ素原子との間の 3 つの強い水素結合による ものではないかと提案している[55]. β-CD は Calix-S6 とは異なり電荷を有して いない中性分子であるが、空孔の縁にあたる部分に位置している電気陰性度の 高い酸素原子により空孔部分の電荷がわずかに正となっているとの報告[52]も あり、アニオンを包接する可能性もある.

一方, Calix-S6 は 6 つの負電荷を有したホスト分子であることからカウンター アニオンを包接しているとは考えにくいため,前節においてイミダゾリウム塩 との包接においては bmim⁺のみを包接しているとして解析式を構築し,溶媒極 性,温度,圧力の効果について検討した.本節では,包接定数がカウンターア ニオンに依存しているような結果が得られたため,イミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接におけるカウンターアニオンの効果について検討した.

イミダゾリウム塩のカウンターアニオンと Calix-S6 との間になんらかの相互 作用が働いているかを調べるにあたり, bmimBF₄ および bmimPF₆ がどちらもカ ウンターアニオンにフッ素を含んでいることから,本研究では ¹⁹F NMR 測定を 行った. bmimBF₄ または bmimPF₆ を含む溶液に Calix-S6 を添加した際,カウン ターアニオンと Calix-S6 の間になんらかの相互作用が働いていれば、カウンタ ーアニオン由来のフッ素のピークがシフトするはずである.実際に bmimBF₄ま たは bmimPF₆の溶液に濃度が異なるように Calix-S6 を添加し、¹⁹F NMR スペク トルを測定した結果を Figures 21, 22 に示す.





Figure 21. ¹⁹F NMR spectra of bmimBF₄ in D₂O-CD₃OD (6:4 (v/v)) mixture containing different concentrations of Calix-S6: [bmimBF₄]₀ = 3.72×10^{-3} mol dm⁻³ and [Calix-S6]₀= (1) 0, (2) 6.82, (3) 23.1×10^{-3} mol dm⁻³.



Figure 22. ¹⁹F NMR spectra of bmimPF₆ in D₂O-CD₃OD (6:4 (v/v)) mixture containing different concentrations of Calix-S6: [bmimPF₆]₀ = 2.88×10^{-3} mol dm⁻³ and [Calix-S6]₀= (1) 0, (2) 8.77, (3) 25.2×10^{-3} mol dm⁻³.

BF₄は正4面体構造を、**PF**₆は正8面体構造をしているためフッ素原子の環境 は全て等価であり、ピークは1つしか観測されないと通常予想されるが、**Figure 21,22**を見ると強度比は異なるがどちらもピークが2つ観測された.**BF**₄のピー クが2つ観測された理由は、ホウ素の同位体が関係している.ホウ素の同位体 の天然存在比はおよそ¹⁰**B**: ¹¹**B**=1:4であるため、¹⁰**B**F₄と¹¹**B**F₄のピークが面積 比1:4で2つ観測されている.一方リンに関しては³¹**P**が天然存在比100%であ るためホウ素の場合とはピークが2つある理由は異なる.こちらは、¹⁹**F**と³¹**P** のスピン結合であり、そのために**P**F₆のピークは同強度で2つ観測されている. ¹¹**B**F₄においても¹¹**B** と¹⁹**F** のスピン結合によりピークが分裂することが予想さ れるが、カップリングが小さいためにスピン結合によるピーク分裂は今回の測 定では観測されなかったものと思われる.

Figures 21, 22に示したように, bmimBF₄または bmimPF₆を含む溶液に Calix-S6 を添加したところピークが高磁場シフトしたことからこれらのカウンターアニ オンと Calix-S6 の間になんらかの相互作用が働いていることがわかった. この 結果より,これらのカウンターアニオンと Calix-S6 による錯形成が起きている ことが示唆された. そこで Calix-S6 の濃度とカウンターアニオン由来のピーク の化学シフトの変化量からカウンターアニオンと Calix-S6 の錯形成定数 K_A を Macomber の報告を参考にして算出した[53].

2.3.1.1 および 2.3.2.1 節でも述べたのと同様に, カウンターアニオンと Calix-S6 の錯形成平衡が早いためにフリーのカウンターアニオンのピークと錯体のピークが加重平均化され 1 つのピークとして観測されている. いま,あるゲスト分子がホスト分子と反応して錯体を形成する平衡が成立している場合((37)式),加 重平均化されたピークの化学シフト値 & は以下に示すようにフリーのゲスト分子の化学シフト値&と,錯体の真の化学シフト値&を用いて表せる((38)式). 観測できるのはゲスト分子及び錯体由来のピークのみなのでホスト分子はこの式には関与しない.

Host + Guest
$$\xrightarrow{K_{A}}$$
 Complex ⁽³⁷⁾

$$\delta = n_G \delta_G + n_C \delta_C$$

=
$$\frac{[\text{Guest}]}{[\text{Guest}] + [\text{Complex}]} \delta_G + \frac{[\text{Complex}]}{[\text{Guest}] + [\text{Complex}]} \delta_C$$
(38)
=
$$a[\text{Guest}] + b[\text{Complex}]$$

また、フリーのゲスト分子の化学シフト値& 及び錯体の真の化学シフト値& は それぞれ以下のように表せる.

$$\delta_G = a[\text{Guest}]_0 \tag{39}$$
$$\delta_C = b[\text{Guest}]_0 \tag{40}$$

ゲスト分子の初濃度は(41)式で表せるため、以下の関係式が成立する.

 $[Guest]_0 = [Guest] + [Complex]$ (41)

 $\delta - \delta_G = (b - a)[\text{Complex}] \tag{42}$

$$\delta_C - \delta_G = (b - a)[\text{Guest}]_0 \tag{43}$$

したがって,(42)および(43)式から(44)式を導くことができ,ここで定義した *x* を用いて錯形成定数 *K*_Aを表すと(45)式となる.

$$\frac{\delta - \delta_G}{\delta_C - \delta_G} = \frac{[\text{Complex}]}{[\text{Guest}]_0} \equiv x \quad (44)$$

[Complex]

$$K_{\rm A} = \frac{[\rm Complex]}{[\rm Host][Guest]}$$

$$= \frac{x[\operatorname{Guest}]_{0}}{([\operatorname{Host}]_{0} - x[\operatorname{Guest}]_{0})([\operatorname{Guest}]_{0} - x[\operatorname{Guest}]_{0})}$$
(45)
(45)式を整理し、得られた2次方程式を解くとxは(48)式となる.
$$K_{A}([\operatorname{Host}]_{0} - x[\operatorname{Guest}]_{0})(1 - x) = x$$
(46)
$$x^{2} - \left(1 + \frac{[\operatorname{Host}]_{0}}{[\operatorname{Guest}]_{0}} + \frac{1}{K_{A}[\operatorname{Guest}]_{0}}\right)x + \frac{[\operatorname{Host}]_{0}}{[\operatorname{Guest}]_{0}} = 0$$
(47)
$$x = \frac{\delta - \delta_{G}}{\delta_{C} - \delta_{G}} = \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{[\operatorname{Host}]_{0}}{[\operatorname{Guest}]_{0}} + \frac{1}{K_{A}[\operatorname{Guest}]_{0}}\right) - \left[\left(1 + \frac{[\operatorname{Host}]_{0}}{[\operatorname{Guest}]_{0}} + \frac{1}{K_{A}[\operatorname{Guest}]_{0}}\right)^{2} - 4 \frac{[\operatorname{Host}]_{0}}{[\operatorname{Guest}]_{0}}\right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$
(48)

(48)式を整理すると(49)式が得られ、ゲストの初濃度[Guest]₀を一定とし、異なるホスト初濃度[Host]₀に対して、化学シフト値 δ をプロットし、(49)式で回帰分析をすることで錯形成定数 K_A を決定することが出来る.

$$\delta = \delta_G + \frac{\delta_C - \delta_G}{2} \left\{ \left(1 + \frac{[\text{Host}]_0}{[\text{Guest}]_0} + \frac{1}{K_A[\text{Guest}]_0} \right) - \left[\left(1 + \frac{[\text{Host}]_0}{[\text{Guest}]_0} + \frac{1}{K_A[\text{Guest}]_0} \right)^2 - 4 \frac{[\text{Host}]_0}{[\text{Guest}]_0} \right]^2 \right\}$$
(49)

実際に D₂O-CD₃OD 混合溶媒(6:4 (v/v))中における錯形成定数 K_A を決定する ために bmimBF₄の初濃度[bmimBF₄]₀を一定とし,異なる Calix-S6 の初濃度 [Calix-S6]₀に対して化学シフト値 δ をプロットし,(49)式で回帰分析を行ったと ころ,錯形成定数 K_A は $K_A = 26.2$ dm³ mol⁻¹と見積もられた(Figure 23).

bmimClのカウンターアニオンである CFは BF₄や PF₆と比べてサイズが非常に 小さく,またインディケーターとして用いた MB のカウンターアニオンが CFで あったことから,bmimCl と Calix-S6 の包接に CFは関与していないと考えられ る.したがって本研究で用いたイミダゾリウム塩のうち,bmimBF₄ および bmimPF₆の包接におけるカウンターアニオンの効果について本節では検討した. 以降イミダゾリウム塩のカウンターアニオンと Calix-S6 の錯形成平衡に及ぼす 溶媒極性,温度の効果について検討するが,錯形成定数 K_A はすべて本節で述べ たように ¹⁹F NMR 測定により決定した.



Figure 23. Dependence of ¹⁹F Chemical shifts of fluorine atoms of bmimBF₄ on concentration of Calix-S6: $[bmimBF_4]_0 = 3.06 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ and $[Calix-S6]_0 = 0 \sim 32.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

2.3.2.5 カウンターアニオンとの錯形成平衡に及ぼす溶媒極性効果

溶媒の極性を変化させるため、重水と重メタノールの割合を変えた混合溶媒 中における、イミダゾリウム塩と Calix-S6 の錯形成定数 *K*_Aを 2.3.2.4 節で示した ように¹⁹F NMR 測定により算出した(**Table 10**).

Table 10. The equilibrium constants K_A for the complexation of counter anions of ILs with Calix-S6 at 298 K

Solvent	$K_{\rm A}$ / dm	$n^3 \text{ mol}^{-1}$	$E(20)/4t I mol^{-1}$
Solvent	bmimBF ₄	bmimPF ₆	$E_T(30)$ / kj mol
H ₂ O-MeOH (7 : 3 (v/v))	9.01	138	250.3
$H_2O-MeOH(6:4(v/v))$	26.2	106	246.7
H ₂ O-MeOH (5 : 5 (v/v))	53.7	52.4	244.0

BF4 と Calix-S6 の錯形成定数 K_A は $E_T(30)$ 値の低下,つまり溶媒の極性が下がるにつれ増加した.一方 PF6 と Calix-S6 の錯形成定数 K_A は $E_T(30)$ 値の低下,つまり溶媒の極性が下がるにつれ減少し,カウンターアニオンによって溶媒効果が完全に異なるという興味深い結果が得られた(Figure 24).この結果は, BF4 と PF6 とでは Calix-S6 との錯形成に支配的な相互作用が異なっていること,または包接錯体の構造が大きく異なっていることを示唆している.

以上の結果から,溶媒の極性はイミダゾリウム塩のカウンターアニオンと Calix-S6 の錯体の安定性に影響を与えていることがわかった.ただし,2.3.1.3, 2.3.2.2 節でも述べたように包接においてどのような相互作用がどの程度,どの ような割合で作用するかを以上の結果から明確にすることはできない.したが ってイミダゾリウム塩のカウンターアニオンと Calix-S6 の錯形成における相互 作用については,次節の温度効果の結果とともに検討する.

55



Figure 24. Plots of $\ln K_A$ for the complexation of counter anions of ILs against $E_T(30)$; O: bmimBF₄ and Δ : bmimPF₆.

2.3.2.6 カウンターアニオンとの錯形成平衡に及ぼす温度効果

重水-重メタノール混合溶媒(6:4 (v/v))中において,異なる温度でイミダゾリ ウム塩のカウンターアニオンと Calix-S6 の錯形成定数 K_A を算出した(Table 11). BF₄と Calix-S6 の錯形成定数 K_A は温度の上昇に伴いわずかに増加し,一方 PF₆ と Calix-S6 の錯形成定数 K_A は温度の上昇に伴いわずかに減少した. 2.3.1.4, 2.3.2.3 節と同様に van't Hoff の式((8)式)に従い, 1/T に対して $\ln K_A$ をプロットす ると直線関係が得られ(Figure 25), その傾きからは錯形成におけるエンタルピー 変化 ΔH° を,切片からはエントロピー変化 ΔS° を見積もった. BF₄ と Calix-S6 の 錯形成におけるエンタルピー変化 ΔH° は正の値を示し,エントロピー変化 ΔS° は 大きな正の値を示した.一方 PF₆ と Calix-S6 の錯形成におけるエンタルピー 変 化 ΔH° は負の値を示し,エントロピー変化 ΔS° はわずかに正の値を示した(Table 12).

Table 11. The equilibrium constants K_A for the complexation of counter anions of ILs with Calix-S6 in a water-methanol (6 : 4 (v/v)) mixture at various temperatures

Tomporatura	$K_{\rm A}$ / dm	$a^3 \text{ mol}^{-1}$
	bmimBF ₄	bmimPF ₆
288K	23.5	122
298K	26.2	106
308K	31.1	90



Figure 25. Plots of $\ln K_A$ against 1/T for the complexation of counter anions of ILs with Calix-S6 in a water-methanol mixture (6 : 4 (v/v): O: bmimBF₄ and Δ : bmimPF₆.

これらの結果は前節で述べたように、BF4と PF6とでは Calix-S6 との錯形成に 支配的な相互作用が異なっていることを示唆している.BF4および PF6は電荷非 局在型疎水性アニオンとして知られていることから、考えられる相互作用とし て疎水性相互作用がまず考えられる.また、条件は大きく異なるが、Jeffery ら は 2 つのフェノールユニットがお互いに向かい合ったような構造の配位子と銅 イオン及び PF6からなる錯体[{Cu(HL)}2][PF6]2 中において、PF6のフッ素とフェ ノールユニットの OH 基との間に水素結合が形成されていると報告している[54]. また、すでに述べたように Godinez らは理論計算により、 β -CD と PF6の結合が β -CD の空孔の狭い方に位置している 3 つの水酸基と、PF6のフッ素原子との間 の 3 つの強い水素結合によるものではないかと提案している[26]. BF4および PF6が電気陰性度の非常に高いフッ素を有していることからも、Calix-S6 の lower rim に位置する OH 基と水素結合を形成している可能性が高い.BF4と Calix-S6 の錯形成は明らかにエントロピー支配的であることから、錯形成において疎水 性相互作用が大きく寄与していることが考えられる.一方 PF6と Calix-S6 の錯 形成は明らかにエンタルピー支配であることから、水素結合が錯形成に大きく 寄与していることが予想される. つまり, BF4 は Calix-S6 の空孔内位に位置して いるのに対し, PF6 は Calix-S6 の lower rim 側に位置していると推測される(Figure 26). なぜ包接されるのが BF4 だけなのかを CPK モデルを用いて検討したところ, PF6 は BF4 に比べてかなり嵩高いために, Calix-S6 の upper rim に位置する SO3 基との反発が避けられずうまく空孔内に入ることが出来ないためと考えられる. BF4 は PF6 に比べサイズが小さいため, 空孔内に入りやすいのだと考えられる. これまでの結果から, イミダゾリウム塩のカウンターアニオンと Calix-S6 の錯 体の構造や, 錯形成に大きく寄与する相互作用がカウンターアニオンの嵩高さ によって変わることが示唆された.

Table 12. The thermodynamic parameters for the complexation of IL's counteranion with Calix-S6

IL	$\Delta H^{\rm o}$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta S^{\rm o}$ / J K ⁻¹ mol ⁻¹	$T\Delta S^{o}_{298\mathrm{K}}$ / kJ mol ⁻¹
bmimBF ₄	10.3 ± 1.2	61.8±3.8	18.4±1.1
bmimPF ₆	-11.0±0.4	1.93 ± 1.44	0.58 ± 0.43



Figure 26. Plausible structures of inclusion complexs of $BF_4^{-}(a)$ and $PF_6^{-}(b)$ counter anion with Calix-S6.

2.3.2.7 IL と Calix-S6 との間の真の包接定数の決定

2.3.2.4, 2.3.2.5, 2.3.2.6 節の結果よりイミダゾリウム塩のカウンターアニオン と Calix-S6 の錯形成が起きていることが分かった. 2.3.2.2 及び 2.3.2.3 節におい て,溶媒極性及び温度を変化させイミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接化合物 K_{IL} を算出したが,これらの値はイミダゾリウム塩のカウンターアニオンと Calix-S6 の錯形成を考慮せずに算出した値である.本節では 2.3.2.2 及び 2.3.2.3 節におい て算出した包接定数が,実際にはどのような値を示しているのかを検討する.

2.3.2.1 節で定義した表記を用いて式の導出を行う. IL のカウンターアニオン を A とし, Host は MB と IL と A と錯形成することとする. 各成分の初濃度は 以下のように表せる.

 $[\text{Host}]_{0} = [\text{Host}]^{\text{Host},\text{IL}} + [\text{Host} - \text{MB}]^{\text{Host},\text{IL}} + [\text{Host} - \text{IL}] + [\text{Host} - \text{A}] \quad (50)$ $[\text{MB}]_{0} = [\text{MB}]^{\text{Host},\text{IL}} + [\text{Host} - \text{MB}]^{\text{Host},\text{IL}} \quad (51)$

 $[IL]_{0} = [IL] + [Host - IL]$ (52)

 $[A]_0 = [A] + [Host - A]$ (53)

2.3.2.1 節では A と Host の錯形成を考慮していないが, [Host-MB]^{Host}, [Host-MB]^{Host, IL}, [MB]^{Host, IL}, [Host]^{Host, IL} の値はそれぞれ(25), (31), (32), (33)式から 算出できる.吸光度は A と Host の錯形成を考慮する, しないに関わらず実際に 系中で起きている平衡を全て満たすように存在している各成分濃度に対応した 値を示している. つまり, A^{Host, IL} は A と Calix-S6 の錯形成が系中で起きている 溶液の吸光度である. そのため, 吸光度を利用して算出する値[Host-MB]^{Host}, [Host-MB]^{Host, IL}, [MB]^{Host, IL}, [Host]^{Host, IL} については A と Host の錯形成を考慮 する本節において(25), (31), (32), (33)式から算出できる.

Host と IL の包接化合物濃度[Host-IL]は, A と Calix-S6 の錯形成を考慮してい ない 2.3.2.1 節では(34)式で算出するが(この値を[Host-IL]'とする),算出した値 [Host-IL]' は 実 際 に は (50) 式 か ら 分 か る よ う に [Host-IL] で は な く [Host-IL]+[Host-A]である((54)式).

[Host – IL]'=[Host]₀ –[Host]^{Host,IL} –[Host – MB]^{Host,IL} =[Host – IL]+[Host – A] また,フリーの IL の濃度は(35)式から算出するが(この値を[IL]'とする),算出し た値[IL]'は(52), (54)式より次のように表される.

$$[IL]' = [IL]_0 - [Host - IL]'$$

= [IL]_0 - [Host - IL] - [Host - A] (55)
= [IL] - [Host - A]

4.2.1 節において Host と IL の包接定数は(36)式を用いて算出するが(この値を K'Ⅱ とする), (36)式は(54), (55)式より実際には以下のように表される.

$$\frac{[\text{Host} - \text{IL}]'}{[\text{Host}]^{\text{Host}, \text{IL}}} = K'_{\text{IL}} [\text{IL}]'$$

$$\frac{[\text{Host} - \text{IL}] + [\text{Host} - \text{A}]}{[\text{Host}]^{\text{Host}, \text{IL}}} = K'_{\text{IL}} ([\text{IL}] - [\text{Host} - \text{A}])$$
(56)

したがって, [IL]に対して[Host-IL]/[Host]^{Host, IL}をプロットし,原点を通る直線の 傾きから K_{IL} を決定しなればならないが,A と Host の錯形成を考慮していない 2.3.2.1 節では実際には[IL]-[Host-A]に対し,([Host-IL]+[Host-A])/[Host]^{Host, IL}をプ ロットしていたことになる.このプロットの傾き K'_{IL} と真の包接定数 K_{IL} は(56) 式より Figure 27 の関係にあることが分かる.



Figure 27. Relationship between $K_{\rm IL}$ and $K'_{\rm IL}$.

(56)式を真の包接定数 $K_{\rm IL}$ と、A と Host の錯形成定数 $K_{\rm A}$ を用いて整理すると見かけの包接定数 $K_{\rm IL}$ は次のように表せる.

$$K'_{IL} = \frac{[\text{Host} - \text{IL}] + [\text{Host} - \text{A}]}{[\text{Host}]^{\text{Host}, \text{IL}} ([\text{IL}] - [\text{Host} - \text{A}])}$$
$$= \frac{K_{IL} [\text{IL}] [\text{Host}]^{\text{Host}, \text{IL}} + K_{\text{A}} [\text{A}] [\text{Host}]^{\text{Host}, \text{IL}}}{[\text{Host}]^{\text{Host}, \text{IL}} ([\text{IL}] - [\text{Host} - \text{A}])}$$
(57)
$$= \frac{K_{IL} [\text{IL}] + K_{\text{A}} [\text{A}]}{[\text{IL}] - [\text{Host} - \text{A}]}$$

したがって、A の錯形成を考慮せずに算出した Host と IL の見かけの包接定数 K'_{IL} は、A と Host の錯体濃度[Host-A]および錯形成定数 K_{A} 、フリーの IL の濃度 [IL]および真の包接定数 K_{IL} を含んだ値であることが分かった.なお、A の錯形 成が起こらない条件、 $K_{A} = 0$ および[Host-A] = 0 を(57)式に適用すると見かけの 包接定数 K'_{IL} と真の包接定数 K_{IL} が一致することがわかる.

本研究における実験条件において(57)式を考えると、A の錯体濃度[Host-A]は フリーの IL の濃度[IL]の 5%以下と十分小さいため以下のように記述できる.

$$K'_{\rm IL} = K_{\rm IL} + K_{\rm A} \frac{[{\rm A}]}{[{\rm IL}]}$$
 (58)

また, [A]/[IL]の値が1に近い値を取っている(およそ1.1)ことから, さらに近似 を行うと見かけの包接定数 K'_{IL}は真の包接定数 K_{IL}と, A と Host の錯形成定数 K_Aの和で表されることがわかる((59)式).

$$K'_{\rm IL} = K_{\rm IL} + K_{\rm A} \tag{59}$$

(59)式は,ホスト分子がインディケーターである MB とイミダゾリウム塩のカチ オンおよびカウンターアニオンとそれぞれ 1:1 の錯体を形成すると仮定した場 合に得られる式である.

He らはβ-CD とイミダゾリウム塩の包接において、イミダゾリウム塩のカチ オンとアニオンが会合した状態でβ-CDに包接されているモデルを提唱している [51]. しかしながら本研究におけるイミダゾリウム塩の濃度条件ならばカチオン とカウンターアニオンは完全解離していることが報告されており[50]、さらに 2.3.2.1 節で推定したイミダゾリウム塩のカチオンと Calix-S6 の包接化合物の構 造から考えると,カチオンは Calix-S6 の深く包接しており,カウンターアニオ ンと会合した状態での包接は非常に難しいことが予想される.したがって, Calix-S6 はインディケーターである MB とイミダゾリウム塩のカチオンおよび カウンターアニオンとそれぞれ 1:1 の錯体を形成していると考えられる.

2.3.2.4 節で述べたように、イミダゾリウム塩が bmimCl をはじめとしたカウン ターアニオンが Cl⁻の場合、カウンターアニオンによる影響はないと考えられる ため、 Calix-S6 との包接定数は、イミダゾリウム塩のカチオンと Calix-S6 の真 の包接定数 $K_{\rm L}$ と考えても妥当である.したがって(59)式に従い、Table 7 および Table 8 に示している特定の極性、または温度における bmimCl と Calix-S6 の包 接定数 $K_{\rm L}$ と、同条件で算出したイミダゾリウム塩のカウンターアニオンと Calix-S6 の錯形成定数 $K_{\rm A}$ (Table 10, 11)の和をとり、Table 7 および Table 8 に示し ている見かけの包接定数(bmimBF4 および bmimPF6 の値)を比較すると誤差範 囲内で一致していることが分かった(Table 13, 14).よって、イミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接定数がイミダゾリウム塩のカウンターアニオンに依存していた のは、カウンターアニオンと Calix-S6 の錯形成を考慮できていなかったためで あり、イミダゾリウム塩のカチオンと Calix-S6 の真の包接定数はカウンターア ニオンの種類には影響されないことが分かった.

Temperature	bmir	nBF ₄	bmir	mPF ₆
Temperature	K'_{IL}	$K_{\rm IL} + K_{\rm A}$	K' _{IL}	$K_{\rm IL} + K_{\rm A}$
288 K	12.8±0.1	12.7 ± 0.2	13.9±0.2	13.7 ± 0.2
298 K	9.40 ± 0.03	9.29±0.17	10.0 ± 0.2	10.1 ± 0.2
308 K	7.02 ± 0.19	7.08 ± 0.09	7.85 ± 0.26	7.68 ± 0.09

Table 13. K'_{IL} and $K_{IL} + K_A$ values at various temperatures

Solvent	$bmimBF_4$		bmimPF ₆	
Solvent	K'_{IL}	$K_{\rm IL} + K_{\rm A}$	K' _{IL}	$K_{\rm IL} + K_{\rm A}$
H ₂ O-MeOH (7 : 3 (v/v))	12.9±0.2	13.0 ± 0.2	13.6±0.5	14.3 ± 0.2
H ₂ O-MeOH (6 : 4 (v/v))	9.40 ± 0.03	9.29±0.17	10.0 ± 0.2	10.1 ± 0.2
H ₂ O-MeOH (5 : 5 (v/v))	9.02 ± 0.27	9.10±0.10	9.13±0.21	9.08±0.10

Table 14. K'_{IL} and $K_{IL} + K_A$ values at various solvents

仮に、A と Host の錯形成定数 K_A が何らかの方法で分かっており、A と Host の錯形成を考慮に入れて Host と IL の包接定数 K_{IL} を決定する場合にはどのよう な解析を行えばいいだろうか. そのような場合に用いる解析式を導出する. A と Host の錯体濃度[Host-A]は以下のように既知の錯形成定数 K_A , フリーの Host の濃度[Host]^{Host, IL}, A の初濃度[A]₀(= [IL]₀)を用いて算出できる.

$$K_{A} = \frac{[\text{Host} - A]}{[\text{Host}]^{\text{Host},\text{IL}}[A]} = \frac{[\text{Host} - A]}{[\text{Host}]^{\text{Host},\text{IL}}([A]_{D} - [\text{Host} - A])} \quad (60)$$

$$K_{A}[\text{Host}]^{\text{Host},\text{IL}}[A]_{0} = [\text{Host} - A] + K_{A}[\text{Host}]^{\text{Host},\text{IL}}[\text{Host} - A] \quad (61)$$

$$K_{A}[\text{Host}]^{\text{Host},\text{IL}}[A]_{0} = [\text{Host} - A] + K_{A}[\text{Host}]^{\text{Host},\text{IL}}[\text{Host} - A] \quad (62)$$

$$= (1 + K_{A}[\text{Host}]^{\text{Host},\text{IL}})[\text{Host} - A] \quad (63)$$

ILと Host の包接化合物濃度[Host-IL]は次の式で表される.

$$[IL] = [IL]_0 - [Host - IL]$$
(65)

よって(66)式よりフリーの IL の濃度[IL]に対して[Host-IL]/[Host]^{Host, IL} をプロットすると原点を通る直線が得られ、その傾きから包接定数 K_{IL} を決定することが出来る. $\frac{[Host-IL]}{K_{IL}} = K_{II} [IL]$ (66)

$$\frac{[\text{Host}-\text{IL}]}{[\text{Host}]^{\text{Host},\text{IL}}} = K_{\text{IL}}[\text{IL}]$$
(66)

本研究における bmimCl のようにカウンターアニオンによる影響がないことが

分かっているイミダゾリウム塩の包接定数 $K_{\rm IL}$ が分からない場合でも上記の解析によりイミダゾリウム塩のカチオンと Calix-S6 の真の包接定数を算出することが出来る.

2.3.2.8 IL と Calix-S6 の包接に及ぼすカチオンの効果

2.3.2.4 から 2.3.2.6 節ではカウンターアニオンの効果について検討を行った. 本節ではカウンターアニオンが Cl⁻である emimCl, bmimCl, hmimCl, omimCl と Calix-S6 の加圧下での包接定数を算出し, 圧力効果について検討する.

水-メタノール混合溶媒中におけるイミダゾリウム塩と Calix-S6 の高圧下での 包接定数 K_{IL}を MB をインディケーターとして用いることで算出した(Table 15). この結果より,4 種のイミダゾリウム塩すべてが水-メタノール混合溶媒(7:3 (v/v))および水-メタノール混合溶媒(6:4 (v/v))中においては,加圧に伴い包接定 数 K_{IL}が増加,すなわち加圧によりイミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接化合物形 成が促進されることが分かる(Figure 28a, b).一方,水-メタノール混合溶媒(5:5 (v/v))中では4 種のイミダゾリウム塩すべてが加圧に伴い包接定数 K_{IL}が減少, すなわち加圧により包接化合物形成が抑制されるという興味深い結果が得られ た(Figure 28c).水-メタノール混合溶媒(6:4 (v/v))と水-メタノール混合溶媒(5:5 (v/v))中では加圧による包接定数の変化が異なっていることから,加圧に伴い包 接定数が変化しない溶媒組成が存在することを示唆している.これらの結果よ り,水-メタノール混合溶媒中におけるイミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接挙動 を圧力および溶媒極性により制御できる可能性が示唆された.

続いて Table 15 に示す包接定数 K_{IL} を用いて反応体積 ΔV を算出した(Table 16). 3 種のイミダゾリウム塩すべてにおいて水-メタノール混合溶媒(7:3 (v/v))およ び水-メタノール混合溶媒(6:4 (v/v))中において反応体積 ΔV は負の値を示し,水 -メタノール混合溶媒(5:5 (v/v))中では正の値を示した.また,これらの値を q_{P} 値に対してプロットすることで(Figure 29),切片の値から Calix-S6 の包接にとも なう固有の体積変化($\Delta V_{inclu} + \Delta V_{conf}$)を算出し,反応体積 ΔV から($\Delta V_{inclu} + \Delta V_{conf}$)を 差し引くことで,脱溶媒和項 ΔV_{desolv} を算出した(Table 17).

算出した脱溶媒和項 ΔV_{desolv} は4種のイミダゾリウム塩すべてにおいて溶媒極性の低下に伴い増加している.これは、脱溶媒和分子間の相互作用は溶媒極性が低いと弱くなるため、脱溶媒和に付随する体積変化が大きくなるためと考えられる.また、すべての溶媒中において脱溶媒和項 ΔV_{desolv} は大きな正の値を示

しており,体積変化量を水分子であらわすとおよそ2~4分子分の体積が脱溶媒 和により変化していることが分かる.したがってイミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接においても溶媒和分子の脱溶媒和が寄与していることがわかった.

また、イミダゾリウム塩が Calix-S6 に包接されることによる体積変化ΔVinclu を, CPK モデルを用いて見積もった. 2.3.2.1 節においてイミダゾリウム塩のア ルキル鎖の大きさに関わらず Calix-S6 の空孔内にはイミダゾール環部分が包接 されると推定した. 1- methylimidazole の体積を、密度とモル質量から概算する とおよそ 80 cm³ mol⁻¹であることからすべてのイミダゾリウム塩は $\Delta V_{inclu} = -80$ cm³ mol⁻¹ 程度の値をとると考えられる.したがってアルキル鎖の炭素数が増加 するに従い($\Delta V_{inclu} + \Delta V_{conf}$)の値がより小さな負の値になっているが、この変化は ΔV_{conf}によるものだと考えられる.したがって、アルキル鎖の炭素数が増加する に従い, Calix-S6 がより空孔のサイズを広げるように構造変化していることが分 かる. 2.3.2.3 節において、イミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接時にはアルキル 鎖が、イミダゾリウムカチオンの Calix-S6 空孔サイズに対する適合性に関与し ていると推察したが、今節の結果から Calix-S6 はゲスト分子のサイズに合わせ て空孔のサイズを変化させ、包接化合物としてより安定な構造をとろうとして いることが示唆された.構造変化を起こした際,空孔が余分に広がるとゲスト 分子のモビリティーは増加するがホスト-ゲスト間の相互作用を強く維持できな くなるため, エントロピー変化ΔS[®]の値は正の方向に変化するのに対してエンタ ルピー変化ΔH[®]の値も正の方向に変化することとなり、これは 2.3.2.3 節の結果 と矛盾しない.

以上の結果より、イミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接において、イミダゾリ ウム塩の置換基によって変化する包接定数は、Calix-S6 の構造変化が関与してい ることが示唆された.また、圧力および溶媒極性を変化させることでイミダゾ リウム塩と Calix-S6 の包接挙動を制御できることが分かった.

67

Solvent	Guest				
Solvent	Ouest	1 bar	196 bar	490 bar	784 bar
	emimCl	10.3 ± 0.1	11.4 ± 0.4	13.2 ± 0.6	14.9 ± 0.3
H ₂ O-MeOH	bmimCl	12.9 ± 0.2	14.6 ± 0.2	17.4 ± 0.2	20.7 ± 0.4
(7:3(v/v))	hmimCl	12.2 ± 0.1	14.0 ± 0.2	17.1 ± 0.3	20.5 ± 0.4
	omimCl	12.1 ± 0.2	13.8 ± 0.1	16.5 ± 0.2	19.9 ± 0.3
	emimCl	8.03 ± 0.06	8.80 ± 0.14	10.3 ± 0.2	11.7 ± 0.3
H ₂ O-MeOH	bmimCl	9.03 ± 0.17	9.74 ± 0.16	10.9 ± 0.2	12.2 ± 0.2
(6:4 (v/v))	hmimCl	9.40 ± 0.12	10.3 ± 0.11	11.6 ± 0.1	13.4 ± 0.2
	omimCl	9.04 ± 0.09	9.89 ± 0.10	11.1 ± 0.1	12.6 ± 0.1
	emimCl	6.30 ± 0.16	6.07 ± 0.15	5.72 ± 0.15	5.49 ± 0.13
H ₂ O-MeOH	bmimCl	8.56 ± 0.10	8.10 ± 0.34	6.87 ± 0.36	6.19 ± 0.28
(5:5(v/v))	hmimCl	7.49 ± 0.16	7.23 ± 0.13	6.95 ± 0.13	6.62 ± 0.12
	omimCl	8.52 ± 0.09	8.28 ± 0.14	7.92 ± 0.15	7.58 ± 0.17

Table 15. The equilibrium constants K for the inclusion complexation between imidazolium salts (ILs) and Calix-S6 at various pressures





Figure 28. Pressure effects on the equilibrium constants for inclusion complexation between imidazolium salts and Calix-S6 in water-methanol mixture at 298K : (a) H₂O-MeOH (7 : 3 (v/v)), (b) H₂O-MeOH (6 : 4 (v/v)), (c) H₂O -MeOH (5 : 5 (v/v)) ; \bigcirc : emimCl, \triangle : bmimCl, \Box : hmimCl, ∇ : omimCl.

Solvent		$10^7 a_{\rm P} / {\rm bar}^{-1}$			
Sorvent	emimCl	bmimCl	hmimCl	omimCl	10 qr / our
H ₂ O-MeOH	-18 2+0 2	-15 9+0 1	-17 4+0 2	-167+01	<i>1</i> 69+0 19
(7:3 (v/v))	-10.2±0.2	-13.7±0.1	-17.4±0.2	-10.7±0.1	+.07±0.17
H ₂ O-MeOH	12 5+0 1	10 4+0 1	12 0+0 14	11 2+0 1	5 40+0 17
(6:4 (v/v))	-12.3±0.1	-10.4±0.1	-12.0±0.14	-11.2±0.1	J.40±0.17
H ₂ O-MeOH	2 00 10 18	5.00+0.2	2.41 ± 0.10	2.71 ± 0.04	7 14+0 21
(5:5(v/v))	3.00±0.18	5.00±0.2	2.41±0.10	2.71±0.04	/.14±0.21

Table 16. The ΔV values and q_p values of water-methanol mixtures



Figure 29. Plots of ΔV for the inclusion complexation between imidazolium salts and Calix-S6 at 298K against q_P : \bigcirc : emimCl, \triangle : bmimCl, \Box : hmimCl, ∇ : omimCl.

Guest	Solvent	$\Delta V_{\rm desolv}$ / cm ³ mol ⁻¹	$\Delta V_{\rm inclu} + \Delta V_{\rm conf} / {\rm cm}^3 {\rm mol}^{-1}$
	H ₂ O-MeOH (7 : 3 (v/v))	40.9 ± 0.8	-59.1±0.8
emimCl	H ₂ O-MeOH (6 : 4 (v/v))	46.6±0.8	-59.1±0.8
	H ₂ O-MeOH (5 : 5 (v/v))	62.1±0.8	-59.1±0.8
	$H_2O-MeOH(7:3(v/v))$	40.5±1.0	-56.4±1.0
bmimCl	H ₂ O-MeOH (6 : 4 (v/v))	46.0±1.0	-56.4±1.0
	H ₂ O-MeOH (5 : 5 (v/v))	61.4±1.0	-56.4±1.0
	H ₂ O-MeOH (7 : 3 (v/v))	38.2±0.7	-55.6±0.7
hmimCl	H ₂ O-MeOH (6 : 4 (v/v))	43.6±0.7	-55.6±0.7
	H ₂ O-MeOH (5 : 5 (v/v))	58.0±0.7	-55.6±0.7
	H ₂ O-MeOH (7 : 3 (v/v))	37.2±0.3	-53.8±0.3
omimCl	H ₂ O-MeOH (6 : 4 (v/v))	42.6±0.3	-53.8±0.3
	H ₂ O-MeOH (5 : 5 (v/v))	56.5±0.3	-53.8±0.3

Table 17. Reaction volumes for the inclusion complexation between imidazolium salts

 and Calix-S6 at 298 K

3. Cucurbit[6]uril によるアルカリ金属塩存在下での芳香族アミン類の包接挙動 の解明

3.1 緒言

クラウンエーテル、シクロデキストリン、カリックスアレーンなどに続く新 たなホスト分子としてククルビットウリル (Cucurbit[n]uril, CB[n]) が注目を集 めている. CB[n]は酸性水溶液中でグリコールウリルとホルムアルデヒドを加熱 して合成したものであり、CB[n] (n = 5~8,10) は n 個のグリコールウリルユニッ トが 2n 個のメチレン鎖で架橋されたタル状の大環状分子である. 疎水性の空孔 を有しているため、多くの有機分子を包接し、包接化合物を形成することがで きる. さらに, 空孔のふちの部分にカルボニル基を有しているため, 疎水性相 互作用だけでなく、イオン双極子相互作用や水素結合などを形成することもで き, これら複数の相互作用からなる包接錯体の形成に興味が持たれている. CB[n]はシクロデキストリンと比較して議論されることが多く、それは空孔サイ ズが同程度であることが一因となっており、CB[6]、CB[7]、CB[8]はそれぞれα-シクロデキストリン, β-シクロデキストリン, γ-シクロデキストリンと同程度の サイズとなっている[56,57]. CB[n]はシクロデキストリンと比較して同程度かよ り大きな平衡定数を示し、種々のゲスト分子と安定な錯体を形成することがで きる[58]. シクロデキストリンと CB[n]では包接錯体形成に働く相互作用が前述 のように異なるため、その差を利用した超分子集合体設計も検討されている [59,60].

CB[6]は水溶液中への溶解度が非常に低く、CB[n]の合成では主生成物として 得られるにも関わらず[61],他のCB[n]類ほど注目を集めることはなかった.ま た、CB[6]に関する研究はギ酸水溶液中など、強酸性の条件の水溶液に溶解させ た状態で行われている[62,63].このような強酸性の溶液中ではCB[6]の環の周囲 にあるN原子がプロトン化するなどして、内部の疎水性が減少することにより 疎水性のゲスト分子に対する包接能が低下してしまうという問題があった.

近年,金属イオンを含む水溶液中において,CB[6]がカチオンに配位した構造の錯体を形成して水溶液に溶解することがわかり,金属塩の水溶液中における

71
CB[6]の包接挙動の研究が行われ始めた[64-66]. Rekharsky らおよび Marquez ら は金属イオンと CB [6]との2:1 錯体(CB[6]2M⁺)が生理食塩水中で優勢な錯体 であると仮定し, CB[6]とアンモニウムイオンの包接化合物形成メカニズムにつ いて議論した[67,68]. 彼らによると, アンモニウムイオンは CB[6]の空孔のふち にあるカルボニル基との間で強力なイオン-双極子相互作用を介して包接化合物 を形成するため, 包接時に CB[6]から2つの金属イオンがはじかれると報告して いる. しかし, Buschmann らは CB[6]と金属イオンの1:1 錯体が生理食塩水中 で主に存在することを報告している[69]. Liu らは最近, 自由エネルギー計算と 組み合わせた分子動力学(MD)シミュレーションを用いて, 1:1 錯体(CB[6] M⁺)が生理食塩水中では, 生成する可能性の最も高い複合体であることを報告 している[70].

CB[6]の空孔は疎水性相互作用により選択的かつ効率的な包接能力を有する が,食塩水中における CB[6]と有機分子との包接化合物形成挙動は十分に確立さ れていない.本研究では,芳香族アミンをゲスト分子として用いて,様々な生 理食塩水中における CB[6]との包接化合物形成におよぼす芳香族アミンゲスト の分子長の影響を調べた.

3.2 実験

3.2.1 使用試薬

測定に用いた試薬を **Figure 30** に示す.

ホスト分子

Cucurbit[6]uril (CB[6]):

再結晶により精製して使用した.5℃以下に冷却した和光純薬特級品ホルムア ルデヒド14 mL に、5 M 塩酸 60 mL と東京化成工業社製グリコールウリル 11.4 g を加え 30 分間攪拌した後、100℃で72 時間還流をおこなった.冷却後、溶液に 蒸留水 200 mL とアセトン 800 mL を加えてろ過し、アセトン - 水混合溶媒(4:1 (v/v)) 1.5 L により洗浄を行った.得られた白色結晶に蒸留水 400 mL を加えて CB[7]を溶解、ろ過することで、CB[6]を分離した後乾燥させ粗結晶を得た.粗 結晶を蒸留水で洗うことで水溶性不純物の除去を行った後、NaCl 水溶液に溶か してろ過を行った.ろ液を濃縮し、アセトンを加えることで CB[6]を析出させ、 ろ過して結晶を得た.その後得られた結晶に対し真空乾燥を72 時間おこない精 製した CB[6]を得た.

ゲスト分子

p-Phenylenediamine dihydrochloride (PDA):東京化成工業社製をそのまま使用した. pKa = 6.31.

p-Toluidinium chloride (TD):東京化成工業社製をそのまま使用した.pKa = 5.08. *p*-Xylylenediamine (XDA):東京化成工業社製をそのまま使用した.pKa = 9.34. Benzyl viologen dichloride (BV): Aldrich 社製をそのまま使用した.

アルカリ金属塩

塩化ナトリウム (NaCl):和光純薬特級品をそのまま使用した. 塩化カリウム (KCl):和光純薬特級品をそのまま使用した. 塩化セシウム (CsCl):和光純薬特級品をそのまま使用した.



Figure 30. Chemical formula and abbreviation of compound.

3.2.2 測定方法

CB[n]の添加に伴うゲスト分子の吸収スペクトル変化は日立社製分光光度計 U-3210 を用いて測定した.恒温水をセル周囲に循環させることにより,設定温 度を 298K に制御した.セルは石英製で光路長 1 cm のものを使用した.

溶液の pH は, ゲストの芳香族アミン類がアンモニウムとなっていない条件に 調整した(PDA・TDA: 8.0, XDA: 10.5, BV: 7.0). pH の調整には NaOH 溶液 を用い, CB[6]の添加により pH が変化しないことを確認した.

¹H NMR スペクトルは,室温で Varian Marcury 300 を用い, D₂O 溶媒中で測定 を行った.ケミカルシフトは HOD (δ = 4.79 ppm)を基準とした[71].

3.3 結果と考察

3.3.1 包接における化学量論比の決定

本研究では, CB[6]の添加に伴うゲスト分子の紫外吸収スペクトル変化から, 包接化合物の挙動を見積もった.

NaCl 水溶液中において CB[6]を添加していったときの PDA の吸収スペクトル 変化を Figure 31 に示す. CB[6]の添加に伴い, ゲストの 240 nm 付近のピーク強 度が減少していることから包接化合物が形成していると考えられる. また化学 量論比を明確にするために, 2.3.1.1 節でも用いた Job's plot を用いて決定を試み たところ, モル分率が 0.5, すなわちホストである CB[6]とゲストである PDA の モル比が 1:1 のとき極小値をとっていることから, 1:1 の包接化合物の形成が示 唆された. XDA および BV に関しても Job's plot を行ったところ(Figure 32), 同 様にモル分率が 0.5 のとき極小値をとっていることから, ゲスト分子の長さとは 無関係に CB[6]と 1:1 の包接化合物を形成していることが示唆された.



Figure 31. Absorption spectra of PDA ($(8.95 \times 10^{-5} \text{ M})$ containing different concentrations of CB[6] in NaCl solution (0.05 M) at 298 K: $[CB[6]]_0 = (1) \ 0, (2) \ 4.25 \times 10^{-5}, (3) \ 8.5 \times 10^{-5}, (4) \ 12.8 \times 10^{-5} \text{ M}.$ Insert: Job's plots for the CB[6]-PDA complex in NaCl solution.



Figure 32. Job's plots for the CB[6]-XDA(a) and CB[6]-BV(b) complexation in NaCl solution (0.05 M).

3.3.2 包接定数の見積もり

Host:Guest = 1:1 錯体の生成定数の解析は、2.3.1.2 節のように通常片方の物質 を大過剰にした BH plot で錯体形成定数を決定できるが、錯形成定数の非常に大 きなものではそのような過剰の条件での測定ができない.大きな錯形成定数を 有する物質の平衡定数を求める方法の1つとしては Lang 法が知られている[72]. 本節ではCB[6]と今回使用したゲスト分子の包接定数の決定に Lang 法を用いた. なお、Buschmann らは生理食塩水中において CB[6]と金属イオンの1:1 錯体が 支配的な種であることを報告していることから、過剰なアルカリ金属イオンが 存在している条件下で「Host」はアルカリ金属イオンで蓋をされた「CB[6]M⁺」、 「Guest」は芳香族アミン、「Complex」は包接化合物「CB[6]M⁺ーGuest」を考慮 する. Host + Guest ← Complex より、

$$K = \frac{[\text{Complex}]}{[\text{Host}][\text{Guest}]} = \frac{[\text{Complex}]}{([\text{Host}]_0 - [\text{Complex}])([\text{Guest}]_0 - [\text{Complex}])}$$
$$([\text{Host}]_0 - [\text{Complex}])([\text{Guest}]_0 - [\text{Complex}]) = \frac{[\text{Complex}]}{K}$$
(67)

吸収をもつ物質が Guest と Complex だけの場合,

$$\begin{split} Abs_{obs} &= \varepsilon_{Guest}[Guest]l + \varepsilon_{Complex}[Complex]l \\ &= \varepsilon_{Guest}([Guest]_0 - [Complex])l + \varepsilon_{Complex}[Complex]l \\ Abs_{obs} - \varepsilon_{Guest}[Guest]_0l &= (\varepsilon_{Complex} - \varepsilon_{Guest})[Complex]l \\ &\subset \subset \subset \Delta E = Abs_{obs} - \varepsilon_{Guest}[Guest]_0l , \quad \Delta \varepsilon = \varepsilon_{Complex} - \varepsilon_{Guest} \quad \succeq \ \updownarrow \leq \ \downarrow, \end{split}$$

 $\Delta E = \Delta \varepsilon$ [Complex]*l* となる. よって式(68)を得る.

$$\left[\text{Complex}\right] = \frac{\Delta E}{\Delta e l} \tag{68}$$

式(67)に式(68)を代入して以下のように式を変形していくと式(69)が得られる.

$$\left(\begin{bmatrix} \text{Host} \end{bmatrix}_{0} - \frac{\Delta E}{\Delta \varepsilon l} \right) \left(\begin{bmatrix} \text{Guest} \end{bmatrix}_{0} - \frac{\Delta E}{\Delta \varepsilon l} \right) = \frac{\Delta E}{K \Delta \varepsilon l}$$
$$\left[\text{Host} \end{bmatrix}_{0} \begin{bmatrix} \text{Guest} \end{bmatrix}_{0} - \left(\begin{bmatrix} \text{Host} \end{bmatrix}_{0} + \begin{bmatrix} \text{Guest} \end{bmatrix}_{0} \right) \frac{\Delta E}{\Delta \varepsilon l} + \left(\frac{\Delta E}{\Delta \varepsilon l} \right)^{2} = \frac{\Delta E}{K \Delta \varepsilon l}$$
$$\left[\text{Host} \end{bmatrix}_{0} \begin{bmatrix} \text{Guest} \end{bmatrix}_{0} = \left(\begin{bmatrix} \text{Host} \end{bmatrix}_{0} + \begin{bmatrix} \text{Guest} \end{bmatrix}_{0} \right) \frac{\Delta E}{\Delta \varepsilon l} - \left(\frac{\Delta E}{\Delta \varepsilon l} \right)^{2} + \frac{\Delta E}{K \Delta \varepsilon l}$$

$$\frac{[\text{Host}]_{0}[\text{Guest}]_{0}}{\Delta E} = ([\text{Host}]_{0} + [\text{Guest}]_{0})\frac{1}{\Delta \varepsilon l} - \frac{\Delta E}{(\Delta \varepsilon l)^{2}} + \frac{1}{K\Delta \varepsilon l}$$
$$\frac{[\text{H o}]_{\delta}[\text{G u } \text{d}_{0}\text{s}}{\Delta E} = t[[\text{H o}]_{\delta} + [\text{G u } \text{d}_{0}\text{s} - t\frac{\Delta E}{\Delta \varepsilon l}]\frac{1}{\Delta \varepsilon l} + \frac{1}{K\Delta \varepsilon l}$$
(69)

ここで、[Host]₀はホスト分子の初濃度、[Guest]₀はゲスト分子の初濃度を表す. また、 ΔE は CB[6]添加に伴うゲスト溶液の吸収強度の変化量、 $\Delta \epsilon$ はゲスト分子 と包接錯体のモル吸光係数の差である.使用したセルのセル長は1 cm であるた め、l=1である.まず、 $\Delta \epsilon$ に初期値を与え、[Host]₀+ [Guest]₀- $\Delta E/\Delta \epsilon$ に対して [Host]₀[Guest]₀/ ΔE をプロットし、そのプロットの傾きより仮の $\Delta \epsilon$ ₁を得る.この 操作を仮の $\Delta \epsilon$ ₁と新たな $\Delta \epsilon$ ₂の差が1%以下となるまで繰り返し行い、包接定数 *K* を見積もった.プロットには良い直線関係が認められ(Figure 33)、このことから も今回ゲスト分子として使用した芳香族アミンはCB[6]と1:1包接錯体を形成す ることが確認できた.0.05 mol dm⁻³のアルカリ金属塩水溶液中におけるCB[6]と PDA、TD、XDA、BV の包接定数 *K* を Table 18 に示す.



Figure 33. Determination of 1:1 inclusion equilibrium constant according to Eqn (69) in NaCl solution (0.05 M) : (\Box) plot using the forth tentative value of $1/\Delta\varepsilon$, (\bigcirc) plot using the fifth tentative value of $1/\Delta\varepsilon$. [PDA]₀ = 8.95 × 10⁻⁵ M, [CB[6]]₀ = (1.06~2.13) × 10⁻⁴ M.

Guest	Salt	$10^{-3}K / M^{-1}$
PDA	NaCl	11.9 ± 0.1
PDA	KCl	18.0 ± 0.2
PDA	CsCl	3.49 ± 0.01
TD	NaCl	6.48 ± 0.09
TD	KCl	11.6 ± 0.2
TD	CsCl	
XDA	NaCl	3.69 ± 0.02
XDA	KCl	_
XDA	CsCl	
BV	NaCl	19.7 ± 0.3

Table 18. Inclusion equilibrium constants for the complexation between aromatic amines and CB[6] in the presence of alkali metal salts (0.05 M) at 298 K

Table 18 に示したように CB[6]の PDA および TD の包接においては Cs⁺<Na⁺ <K⁺の順で安定な包接錯体を形成していることがわかる. CB[6]とアルカリ金属 カチオンの錯体形成の平衡定数は Cs⁺<Na⁺<K⁺の順に大きいとする報告が Buschmann らによってなされているため[69], アルカリ金属イオンによってゲス ト分子の包接定数が変わっているが, ゲスト分子によるアルカリ金属イオンの 置換では説明ができない. 包接定数に及ぼすアルカリ金属イオンの影響は, ア ルカリ金属イオンの大きさに起因する立体障害およびゲスト分子と CB[6]に蓋 をしたアルカリ金属イオンとの相互作用に起因すると考えられる[58,59]. TD で は CsCl, XDA では KCl, CsCl 水溶液中では包接化合物の形成を確認できなかっ たのは金属イオンの大きさに起因する立体障害により CB[6]との間に十分な相 互作用を得られなかったため, 包接化合物の形成が起こらなかったことを示唆 している. また, Table 18 の結果はゲスト分子の NH₂ 基と K⁺との間に相互作用 が働き包接化合物の安定性を増加させていることを示唆している.

3.3.3 包接化合物の構造決定

¹H NMR 測定は溶液中の分子の相互作用を調べるのに有用な手段であり,その 測定結果から包接化合物の構造を推定するための有益な知見を得ることができ る. CB[6]と芳香族アミンの包接化合物の構造をより詳細に検討するため、アル カリ金属塩を溶解させた D₂O 中で¹H NMR スペクトルの測定を行った. ゲスト 分子が CB[6]の空孔内に取り込まれると、ゲスト分子由来のピークのシフトや分 裂などが観測される. CB[6]の添加に伴って起こるゲスト分子のプロトンピーク の高磁場シフトはゲスト分子が CB[6]空孔内部の疎水性環境下にあることを示 す. また、CB[6]の空孔入り口付近はカルボニル基の影響で低磁場シフトが起こ ると報告されている[74,75]. CB[6]添加に伴って起こるゲスト分子のピークの分 裂は、ゲスト分子の CB[6]内部と外との交換が遅いために平均化されず別々に観 測される[76].

Figure 34 に CB[6]の添加に伴うゲスト分子のスペクトル変化を示す. それ ぞれ CB[6]の添加に伴いピークの分裂およびシフトが確認できた.また,¹H NMR スペクトルの測定結果より推定した包接化合物の構造を Figure 31 に示した. Figure 34 を見ると(Figures 34a, b), PDA のベンゼン環のプロトンが分裂および 高磁場シフトしており(δ = 7.42 \rightarrow δ = 6.80), この部分が疎水性空孔内部にある ことが示唆される(Figure 35a). また, TD においてもベンゼン環(C^{2,3}-H:δ=7.28 → $\delta = 6.58$)およびメチル基(C⁴-H: $\delta = 2.40 \rightarrow \delta = 2.10$)のプロトンが分裂し高磁 場シフト(Figures 34c, d)していることから CB[6]の空孔内部に存在することが示 唆される. ベンゼン環のプロトンピークのシフトはメチル基よりも大きくなっ ているため、メチル基はベンゼン環と比較して CB[6]の疎水性空孔のやや外側に 位置することが推定でき、これはTDのメチル基側からCB[6]に包接されている ことを示しており(Figure 35b), そのため TD と PDA で包接定数の値が異なって いると思われる. XDA においてはベンゼン環(C^2 -H: δ =7.36 \rightarrow δ =6.46)とメチ レン基(C^1 - CH_2 : δ = 3.80 → δ = 3.70)のプロトンピークが高磁場シフトしている (Figures 34e, f)ことから CB[6]の空孔内部に存在することが示唆される. PDA, TD よりも XDA の包接定数が小さかった理由としては CB[6]の空孔内に深く位 置できなかったために、CB[6]との相互作用による安定化を十分に得られなかっ たためだと考えられる(Figure 35c). これは NaCl 水溶液中でのみ包接化合物の形 成が確認できたこととも関係していると考えられ、K⁺および Cs⁺は Na⁺よりも立 体障害が大きいために CB[6]との間に十分な相互作用を得られなかったため,包 接化合物の形成が起こらなかったと考えられる. BV については、メチレン基 $(C^{13}-H: \delta = 5.90 \rightarrow \delta = 5.42)$ とベンゼン環 $(C^{13}-C_{6}H_{5}: \delta = 7.50 \rightarrow \delta = 6.62)$ のプロ トンピークが高磁場シフトしているのに対し、ピリジン環のプロトンピーク $(C^{1}-H: \delta = 9.10 \rightarrow \delta = 9.70, C^{2}-H: \delta = 8.50 \rightarrow \delta = 8.62)$ は低磁場シフトしている ことから(Figures 34g, h), 長いゲスト分子の BV の末端のベンゼン環が CB[6]の 空孔内に取り込まれていることを示唆している. BV はカチオン性のゲスト分子 であり, 疎水性相互作用だけでなくピリジン環上の正電荷と CB[6]のふちに存在 するカルボニル基とのイオン-双極子相互作用が働いたことで、大きな包接定数 を示していたと考えられる(Figure 35e). また, CB[6]の空孔内を貫通する形でゲ ストを包接した擬ロタキサン構造を形成していないことが分かった.これは、 CB[6]のふたをしているアルカリ金属カチオンを押しのけるだけの十分なエネ ルギーを包接により得られなかったためだと考えられる.



Figure 30. ¹H NMR spectra of PDA, TD, XDA, and BV in saline D₂O solution ([NaCl] = 0.10 M): (a) [PDA]₀ = 1.2×10^{-3} M, (b) [PDA]₀ = 1.2×10^{-3} M and [CB[6]]₀ = 1.6×10^{-3} M, (c) [TD]₀ = 1.3×10^{-3} M, (d) [TD]₀ = 1.3×10^{-3} M and [CB[6]]₀ = 2.0×10^{-3} M, (e) [XDA]₀ = 2.9×10^{-3} M, (f) [XDA]₀ = 2.9×10^{-3} M and [CB[6]]₀ = 1.2×10^{-3} M, (g) [BV]₀ = 3.7×10^{-3} M, and (h) [BV]₀ = 3.7×10^{-3} M and [CB[6]]₀ = 3.8×10^{-3} M.



Figure 31. Plausible structures of inclusion complexes of (a) PDA, (b) TD, (c) XDA, and (d) BV with CB[6] capped with Na⁺.

4.まとめ

(1) MB をインディケーターとして用いるために, Calix-S6 と MB の包接平衡に ついて調べたところ, MB の吸収スペクトルを用いた Job's plot と ¹H NMR 測定 より Calix-S6 と MB は 1:1 の包接化合物を形成することが分かった. MB はカリ ックアレーンの包接定数を決定するためのインディケーターとして有用である ことがわかった.

(2) MB をインディケーターとして用いることでイミダゾリウム塩(イオン性液 体)と Calix-S6 の包接定数 K_{IL}を決定する解析方法を構築した.6種のイミダゾ リウム塩の包接定数 K_{IL}は MB と同様に,混合溶媒の極性が増加するに従い増加 した. Calix-S6 とイミダゾリウム塩の包接平衡に及ぼす温度の効果について調べ たところ,温度の上昇と共に6種のイミダゾリウム塩の包接定数 K_{IL}は減少し, Calix-S6 とイミダゾリウム塩の包接においてもエンタルピー変化の寄与が大き いことが分かった.また,emimCl,bmimCl,hmimCl とアルキル鎖が長くなる につれ,包接定数が増加するが,さらにアルキル鎖が長いomimCl については減 少に転じるという興味深い結果が得られた.さらに,1-butyl-3-methylimidazolium 塩と Calix-S6 の包接における溶媒極性,温度の効果がカウンターアニオンに依 存するという興味深い結果を得た.

(3) ¹⁹F NMR 測定により, BF₄及び PF₆が Calix-S6 と錯体を形成していることを 明らかにした. 我々は新たに, Calix-S6 とイミダゾリウム塩の包接定数を決定し た. Calix-S6 とカウンターアニオンの錯形成における溶媒極性および温度の効果 に対する BF₄と PF₆との間での相違は, BF₄は Calix-S6 の空孔内に位置している のに対し, PF₆は Calix-S6 の lower rim 側に位置しているという構造の違いに起 因していることが示唆された.

(4) カウンターアニオンの錯形成が無視できる emimCl, bmimCl, hmimCl, omimCl の 4 種のイミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接に及ぼす圧力の効果においては特

異的な溶媒効果を示した.反応体積 ΔV の見積もりからは,アルキル鎖の炭素数 増加に伴って($\Delta V_{inclu} + \Delta V_{conf}$)の値が増加することがわかり,アルキル鎖が Calix-S6の構造変化を引き起こすことが示唆された.

(5)アルカリ金属塩水溶液中で CB[6]は PDA, TD, XDA および BV とそれぞれ 1:1 の包接化合物を形成することがわかった. CB[6]と PDA および TD の包接化 合物形成において,塩の種類を変えたときの包接定数 K は Cs⁺ < Na⁺ < K⁺の順に 安定な包接錯体を形成していることを示した.ゲスト分子が同一であっても CB[6]の可溶化のために添加するアルカリ金属塩の種類によって包接定数が変 化しており,包接定数に及ぼすアルカリ金属イオンの影響は,アルカリ金属イ オンの大きさによる立体障害およびゲスト分子と配位したアルカリ金属イオン との相互作用に起因することが示唆された.

(6) CB[6]の包接化合物のプロトンの¹H NMR スペクトルのシフトからアルカリ 金属カチオンを含む水溶液中において形成される包接化合物の構造を推定した. 包接定数の大きさは,CB[6]内の空孔での相互作用による安定化に左右されるが, CB[6]のふちに存在するカルボニル基とのイオン-双極子相互作用が働くゲスト 分子は,さらに安定な包接化合物を形成することがわかった.また,CB[6]の空 孔内を貫通する形でゲストを包接した擬ロタキサン構造を形成していないこと が分かった.これは,CB[6]に配位しているアルカリ金属カチオンを押しのける だけの十分なエネルギーを包接により得られなかったためであると考えられる.

(7) Calix-S6 および CB[6]は、ともに長鎖分子と1:1の包接化合物を形成するこ とがわかった.特徴としては、ゲスト分子が大きくなるに従い、ホスト分子の Calix-S6 はコンフォメーションを変えながら安定な包接化合物を形成するが、 CB[6]は配位したアルカリ金属イオンとゲスト分子との交換は起こらず、ゲスト 分子の末端を包接することを示した.

85

5. 参考文献

[1] W. Schlenk, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 565, 204 (1949).

[2] F. Cramer, Chemische Berichte, 84, 851-855 (1951).

[3] CJ. Pedersen, Journal of the American Chemical Society, 89, 7017-7036 (1967).

[4] 竹本喜一,宮田幹二,木村恵一,「包接化合物 基礎から未来技術へ」,東京 化学同人, 1989年.

[5] F. Cramer, W. Krum, Chemische Berichte, 86, 1586-1592 (1953).

[6] F. Cramer, H. Hettler, Naturwissenschaften, 54, 625-632 (1967).

[7] G. Wulff, Nachrichten aus Chemie Technik und Laboratorium, 25, 239-243 (1977).

[8] MV. Rekharsky, H. Yamamura, C. Inoue, M. Kawai, I. Osaka, R. Arakawa, K. Shiba,

A. Sato, Y. H. Ko, N. Selvapalam, K. Kim, and Y. Inoue, *The Journal of Organic Chemistry*, **128**, 14871-14880 (2006).

[9] K. Inaba, T. Wakuda, K. Uekama, *Journal of Inclusion Phenomena*, **2**, 467-474 (1984).

[10] C.D. Gutsche, R. Munthunkrishnan, *The Journal of Organic Chemistry*, **43**, 4905-4906 (1978).

[11] a) G. D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 0, 1005-1007 (1979).
b) G. D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 0, 533-534 (1981).

[12] D. R. Stewart, C. D. Gutsche, *Journal of the American Chemical Society*, **121**, 4136-4146 (1999).

[13] A. Arduini, A. Pochini, S. Reverberi, R. Ungaro, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 981-982(1984).

[14] S. Shinkai, S. Mori, T. Tsubaki, T. Sone, O. Manabe, *Tetrahedron Letters*, 25, 5315-5318(1984).

[15] T. Nishikubo, H. Kudou, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 03/306470 A (2003).

[16] T. Habu, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 05/17832 A (2005).

[17] T. Asano, W. J. Le Noble, *Chemical Reviews*, **78**, 407-489 (1978).

[18] R. Van Eldik, T. Asano, W. J. Le Noble, *Chemical Reviews*, 89, 549-688 (1989).

[19] A. Drljaca, C. D. Hubbard, R. Van Eldik, T. Asano, M. V. Basilevsky, W. J. Le

Noble, Chemical Reviews, 98, 2167-2289 (1998).

[20] A. F. D. Namor, M. Shehab, R. Khalife, I. Abbas, *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 12177-12184 (2007).

[21] A. F. D. Namor, I. Abbas, H. H. Hammud, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 2142-2149(2006).

[22] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **13**, 965-967 (1992).

[23] H. Q. Luo, S. P. Liu, Z. F. Liu, Q. Liu, N. B. Li, *Analytica Chimica Acta*, **449**, 261-270 (2001).

[24] C. Lee, Y. W. Sung, J. W. Park, *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 893-898 (1999).

[25] A. Kupfer, C. Aeschlimann, T. Cerny, Eur J Clin Pharmacol, 50, 249-252 (1996).

[26] V. Dohnal, J. Rak, D. Ondo, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 224, 893-906 (2010).

[27] Y. Tauran, A. Brioude, P. Shahgaldian, *Chemical Communications*, 48, 9483-9485(2012).

[28] Z. Miskolczy, L. Biczok, M. Megyesi, *The Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 1645-1651 (2009).

[29] D. Tsuda, Y. Nakahara, K Machitani, Analytical Chemistry, 84, 3710-3715 (2012).

[30] K. Bergmann, C. T. O'Konski, *The Journal of Physical Chemistry*, **67**, 2169-2177 (1963).

[31] Y. Sueishi, N. Inazumi, T. Hanaya, *Journal of Physical Organic Chemistry*, **18**, 448-455 (2005).

[32] Z. D. Hill, P. MacCarthy, Journal of Chemical Education, 63, 162-167 (1986).

[33] R. Mierzecki, Advances in Molecular Relaxation Processes, 7, 61-69 (1975).

[34] S. Shinkai, K. Araki, O. Manabe, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 187-189 (1988).

[35] K. Goto, Y. Yano, E. Okada, C. W. Liu, K. Yamamoto, R. Ueoka, *The Journal of Organic Chemistry*, **68**, 865-870 (2003).

[36] N. Kon, N. Iki, S. Miyano, Organic & Biomolecular Chemistry, 1, 751-755 (2003).
[37] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, Journal of the American Chemical Society, 71,

2703-2707 (1949).

[38] M. I. Sancho, E. Gasull, S. E. Blanco, *Carbohydrate Research*, **346**, 1978-1984 (2011).

[39] Y. Liu, B. Han, Journal of Physical Chemistry B, 106, 4678-4687 (2002).

- [40] N. Inazumi, S. Yamamoto, Y. Sueishi, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **59**, 33-39 (2007).
- [41] G. S. Kell, Journal of Chemical & Engineering Data, 15, 119-122 (1970).
- [42] B. P. Sahli, H. Gager, A. J. Richard, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **8**, 179-188 (1976).
- [43] H. Kubota, Y. Tanaka, T. Makita, *International Journal of Thermophysics*, **8**, 47-70 (1987).
- [44] T. Moriyoshi, Y. Morishita, H. Inubushi, *Journal of Chemical Thermodynamics*, **9**, 577-586 (1977).
- [45] S. Mashimo, S. Kuwabara, Journal of Chemical Physics, 90, 3292-3294 (1989).

[46] 日本化学会編『化学総説 No. 22 超高圧と化学』学会出版センター (1979).

[47] T. Moriyoshi, T. Ishii, Y. Tamai, and M. Tado, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **35**, 17-20 (1990).

- [48] Y. Marcus, G. Hefter, Journal of Solution Chemistry, 28, 575-592 (1999).
- [49] J. D. Holbrey, K. R. Seddon. *Journal of the Chemical Society, Dalton transactions*, 2133-2140 (1999).
- [50] K. Noack, A. Leipertz, J. Kiefer, *Journal of Molecular Structure*, **1018**, 45-53 (2012).
- [51] Y. He, Q. Chen, C. Xu, *The Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 231-238 (2009).
- [52] K. Kano, R. Nishiyabu, T. Asada, Y. Kuroda, *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 9937-9944 (2002).
- [53] R. S. Macomber, Journal of Chemical Education, 69, 375-378 (1992).
- [54] J. C. Jeffery, J. P. Maher, C. A. Otter, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1**, 819-824 (1995).
- [55] L. Godinez, B. G. Schulze-Fiehn, S. Patel, C. M. Criss, *Supramolecular Chemistry*, 8, 17-22 (1996).
- [56] J. Szejtli, *Chemical Reviews*, **98**, 1743-1753 (1998).

[57] J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H. Kim, K. Kim, Accounts of Chemical Research, **36**, 621-630 (2003).

[58] H. Buschmanna, E. Schollmeyer, L. Mutihac, *Thermochimica Acta*, **399**, 203–208 (2003).

[59] Y. Liu, X. Li, H. Zhang, C. Li, F.Ding, *The Journal of Organic Chemistry*, **72**, 3640-3645 (2007).

[60] H. Buschmanna, L. Mutihacb, E. Schollmeyer, *Thermochimica Acta*, **495**, 28-32 (2009).

[61] A. Day, A. P. Arnold, R. J. Blanch, B. Snushall, *The Journal of Organic Chemistry*, **66**, 8094-8100 (2001).

[62] H. J. Buschmann, L. Mutihac, R.C. Mutihac, E. Schollmeyer, *Thermochimica Acta*, **430**, 79-82 (2005).

[63] H. J. Buschmann, L. Mutihac, E. Schollmeyer, *Journal of Inclusion Phenomena* and *Macrocyclic Chemistry*, **56**, 363-368 (2006).

[64] M. V. Rekharsky, y. H. Ko, N. Selvapalam, K. Kim, Y. Inoue, *Supramolecular Chemistry*, **19**, 39-46 (2007).

[65] I. Osaka, M. Kondou, N. Selvapalam, S. Samal, K. Kim, M. V. Rekharsky, Y. Inoue, R. Arakawa, *Journal of Mass Spectrometry*, 41, 202-207 (2006).

[66] H. J. Buschmann, L. Mutihac, E. Schollmeyer, *Journal of Inclusion Phenomena* and *Macrocyclic Chemistry*, **61**, 343-346 (2008).

[67] M. V. Rekharsky, y. H. Ko, N. Selvapalam, K. Kim, Y. Inoue, *Supramolecular Chemistry*, **19**, 39-46 (2007).

[68] C. Marquez, R. R. Hudgins, W. M. Nau, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 5806-5816 (2004)

[69] H. J. Buschmann, L. Mutihac, E. Schollmeyer, *Journal of Inclusion Phenomena* and *Macrocyclic Chemistry*, **65**, 293-297 (2009)

[70] P. Liu, X. Shao, C. Chipot, W. Cai, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 24169-24172 (2014)

[71] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *The Journal of Organic Chemistry*, **62**, 7512-7515 (1997).

[72] R. P. Lang, Journal of the American Chemical Society, 84, 1185-1192 (1962).

[73] R. D. Shannon, Acta Crystallographica Section A, 32, 751-767 (1976).

[74] S. Kemp, N. J. Wheate, S. Wang, J. G. Collins, S. F. Ralph, A. I. Day, V. J. Higgins,

J. R. Aldrich-Wright, Journal of Biological Inorganic Chemistry, 12, 969-979(2007).

[75] H. J. Buschmann, A. Wego, A. Zielesny, E. Schollmeyer, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **54**, 241-246 (2006).

[76] L. Yuan, R. Wang, D. H. Macartney, *The Journal of Organic Chemistry*, **72**, 4539-4542 (2007).

謝辞

最後に,この三年間本研究を行なうにあたり適切にご指導ください ました末石 芳巳 教授, ¹⁹F NMR 測定・解析をご指導くださいまし た花谷 正 教授ならびに稲角 直也 博士に深く感謝すると共に, 心から御礼申し上げます.

また,常に惜しみない御支援と御協力をいただいた諸先輩方なら びに,時を同じくして学生生活を共に楽しく過ごしてくれた,同輩およ び後輩の皆様に深く感謝し,心から御礼申し上げます.

平成 30 年 9 月