

電子供与体(D)-受容体(A)系の光誘起電子移動反応と超分子構造制御の効果に関する研究

米村, 弘明

<https://doi.org/10.11501/3105036>

出版情報 : 九州大学, 1995, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

3章 D-A 連結化合物の Through-Ring シクロデキストリン 錯体の構造と動的特性

3-1 序

シクロデキストリン (CD) は D (+) - グルコピラノース単位が $\alpha - 1$, 4 結合した環状オリゴ糖であり、この単位が 6 個のものを $\alpha - CD$ 、7 個のものを $\beta - CD$ 、8 個のものを $\gamma - CD$ とそれぞれ名付けられている。これら 3 種類の CD は異なった空洞の大きさを持っている (図 3-1)¹⁾。そして、CD は空洞内に疎水性有機分子や有機金属分子を水溶液中で錯化することができる。この包接挙動が数多く報告されている²⁾。ゲスト分子は主として疎水性相互作用で CD の空洞内で安定化されている。3 種類の CD はそれぞれ有用であり、空洞の大きさの合った芳香族ゲスト分子に対して包接能を示すことが知られている: $\alpha - CD$ (ベンゼン誘導体など)、 $\beta - CD$ (ナフタレン誘導体など)、 $\gamma - CD$ (ピレン誘導体など)。また、芳香族部分と脂肪族部分を両方含んだ化合物については 2 様式の包接が期待される。CD は長鎖アルキルより芳香族部分をより包接する。但し、tert-ブチル基を持つ場合は芳香族部分に近い包接能を持つ事が報告されている³⁾。また、両親媒性脂肪族は CD と錯体を形成することが知られている。具体的例としてはカルボン酸⁴⁾やビオローゲン誘導体⁵⁾があり、この場合、CD はアルキル鎖部分に包接していると考えられている。

ゲスト分子が溶液中で CD の空洞に包接されていることを最も直接的に観測できるのは 1H -または ^{13}C -NMR 測定である⁶⁾。例えば、CD の D_2O 溶液に安息香酸を加えると、空洞内の H-3、H-5 プロトンに大きな高磁場シフトが観測される。一方、空洞外の H-1、H-2、H-4 プロトンはわずかに高磁場シフトをするだけである⁷⁾。H-3、H-5 プロトンプロトンの大きな高磁場シフトは空洞内に包接された安息香酸のベンゼン環の磁気異方性によって生じる遮蔽効果によるものである。この様に NMR 測定によってゲスト分子が CD の空洞内に包接されていることが確認できる。

ここで、NMR 測定において明らかに錯体種のピークが非錯体種と別々に観測される安定な CD 錯体は見いだされていなかった⁸⁾。通常の CD 錯体は NMR の

時間域で非錯体種と錯体種の間には速い交換が起こり、結果として時間平均のシグナルが観測されるのみである。

著者らははじめて2章で合成したD-A連結化合物を用いることで、非錯体種と錯体種がNMR測定において別々に観測される新規CD錯体を発見した。本章の検討により、この錯体はCDが連結スペーサ部分に錯化したロタキサン型の錯体を形成していることが明らかになった。

ここで、ロタキサン (rotaxane) とは環状化合物に分子の糸が通っており、この糸の両端にかさ高い置換基が結合した分子の総称である。また、同様な分子としてカテナン (catenane) がある。これは環状骨格が鎖の様につながった分子の総称である (図3-2)⁹⁾。

これらの分子は形の面白さから、19世紀初期から考えられていた。しかし、なかなか合成は難しく、1960年になって Wassermanによってカテナンの合成がはじめて報告された。しかしながら、このカテナンの収率は1%と非常に低いものであった。最近、Sauvageらは銅(I)イオンをテンプレートとした巧妙な方法でカテナンの効果的合成方法を開発した¹⁰⁾⁻¹²⁾。Stoddartらは静電相互作用を利用して、高収率のカテナンの合成法を開発した¹³⁾。同様の方法で“分子シャトル”と名付けられたロタキサンの合成にも成功している¹⁴⁾。Stoddartらはさらに複雑なトポロジカル異性体の合成に成功している¹⁵⁾。

さらに、CDの自己組織化能を利用したロタキサンとポリロタキサン分子が最近報告されている¹⁶⁾。ロタキサン分子については、配位子を両端に持つ長鎖分子にCDを包接させた後に、両端に錯体を形成させる方法¹⁷⁾、一方にかさ高い置換基を付けた長鎖分子にCDを包接させた後に、アミド結合によってかさ高い置換基をつける方法¹⁸⁾、CDをイオン性基を両端に持つ長鎖分子に包接させ、かさ高い疎水性の対イオンによって沈澱させる方法などが報告されている¹⁹⁾。また、ポリロタキサン分子については、Wenzら²⁰⁾と原田ら²¹⁾は数十個のCDが1つのポリマーに包接したポリロタキサンを報告している。

この様に、CDを用いたロタキサンが超分子化学の立場から注目される。

本章で説明するロタキサン分子はこれらのロタキサン分子と異なり、NMRの時間域で存在するロタキサン分子である。すなわち、両端にかさ高い置換基を導

入することで完全にCDを抜けられなくするのではなく、CDが両端にある部位を貫入する時の障壁によって形成されるロタキサン分子である。それ故、この分子には動的平衡が存在する。著者らは上記の特徴により、CD (ring) が環を通り抜ける (through) という意味でこのロタキサン分子を “Through-Ring CD 錯体” と命名することにした。

本章ではThrough-Ring CD 錯体の構造と動的特性 (熱力学)、さらにこの錯体形成に必要な条件 (D-A 連結化合物のメチレン鎖長、CDの種類など) を¹H-NMR測定を中心に検討を行ったので、それについて述べる。

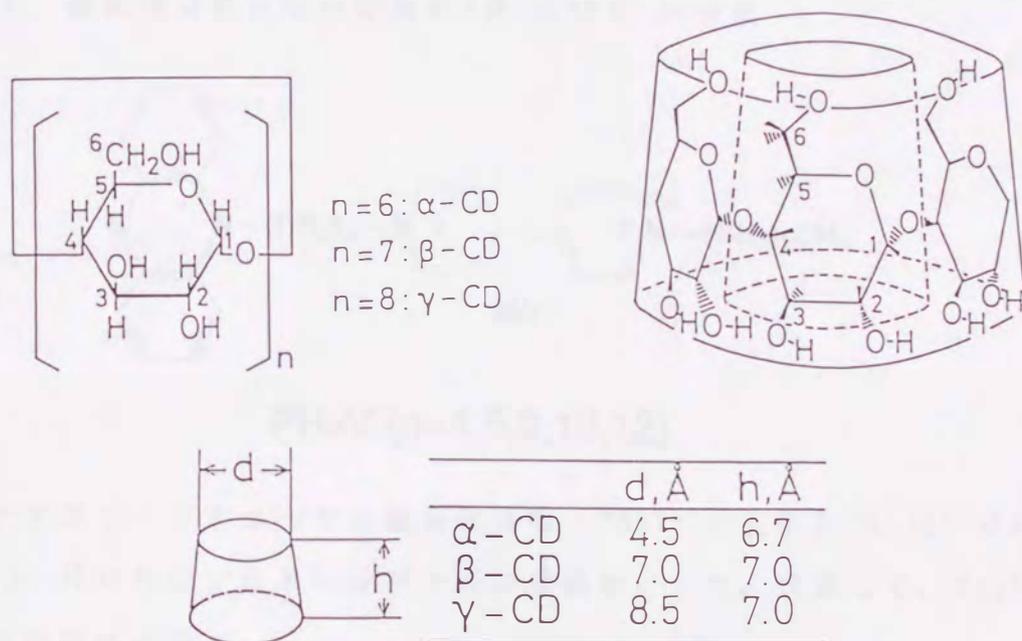


図 3 - 1 シクロデキストリンの構造

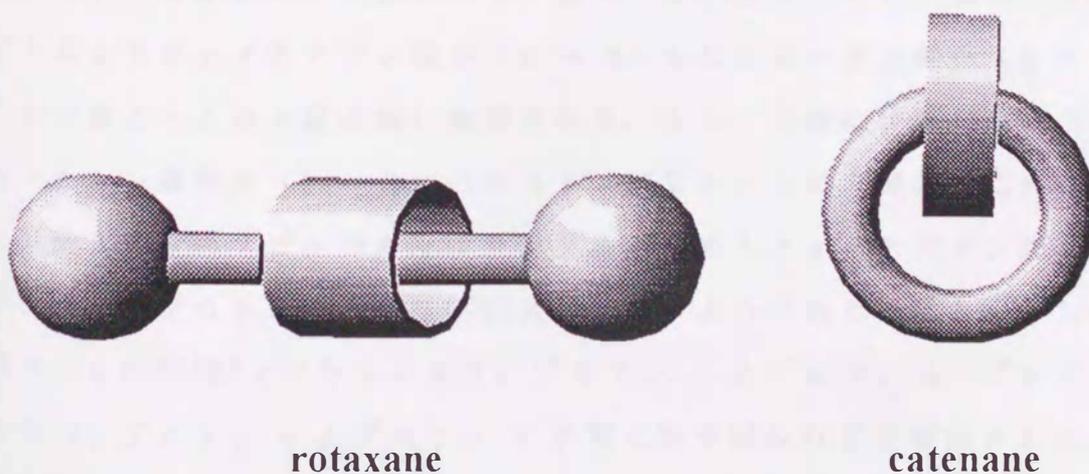


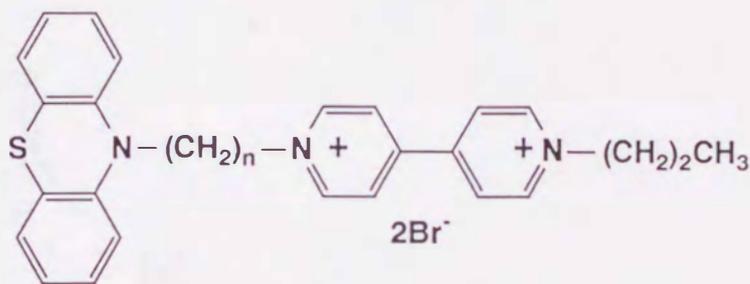
図 3 - 2 rotaxaneとcatenaneの模式図

3-2 フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物を用いた Through-Ring シクロデキストリン錯体²²⁾

(実験操作)

400 MHz ¹H-NMR 測定装置を用いて、¹H-NMR スペクトルを測定した。ここで、DSS を D₂O に溶解した溶液をキャピラリーに入れ、これを封じサンプル管に同封し外部基準とした。

3-2-1 連結化合物と CD 錯体の¹H-NMR の帰属



PH_nV (n=4,6,8,10,12)

フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物 (PH_nV: n=4, 6, 8, 10, 12) の D₂O 溶液における¹H-NMR のプロトンシグナルの帰属を行った。代表して、PH₁₂V の場合について具体的に述べる。

PH₁₂V の D₂O 溶液の 2D NMR (COSY、NOESY) スペクトルと芳香族部分のスピンドカップリングを測定した (図 3-3、図 3-4、図 3-5)。図 3-3 の COSY スペクトルよりフェノチアジン部分 (e ~ h) とビオローゲン部分 (a ~ d) のプロトンは図 3-3 の上図の様に帰属される。また、同様にプロピル基 (i ~ k) と連結メチレン鎖部分 (l ~ p) のプロトンは図 3-3 の上図の様に帰属される。さらに、図 3-5 のスピンドカップリング法で求めたフェノチアジン部分とビオローゲン部分のプロトンの帰属は COSY スペクトルより求めた帰属と一致した。次に、図 3-4 の NOESY スペクトルより、プロトン e とプロトン p、プロトン d とプロトン l、プロトン a とプロトン k の間に分子間 NOE が観測された。従って、PH₁₂V のプロトンは図 3-3 の上図の様に帰属されることがわかった。

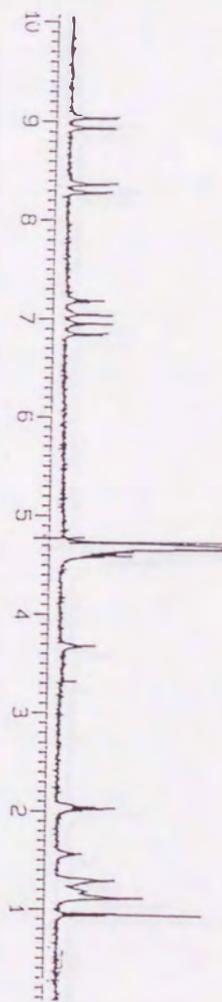
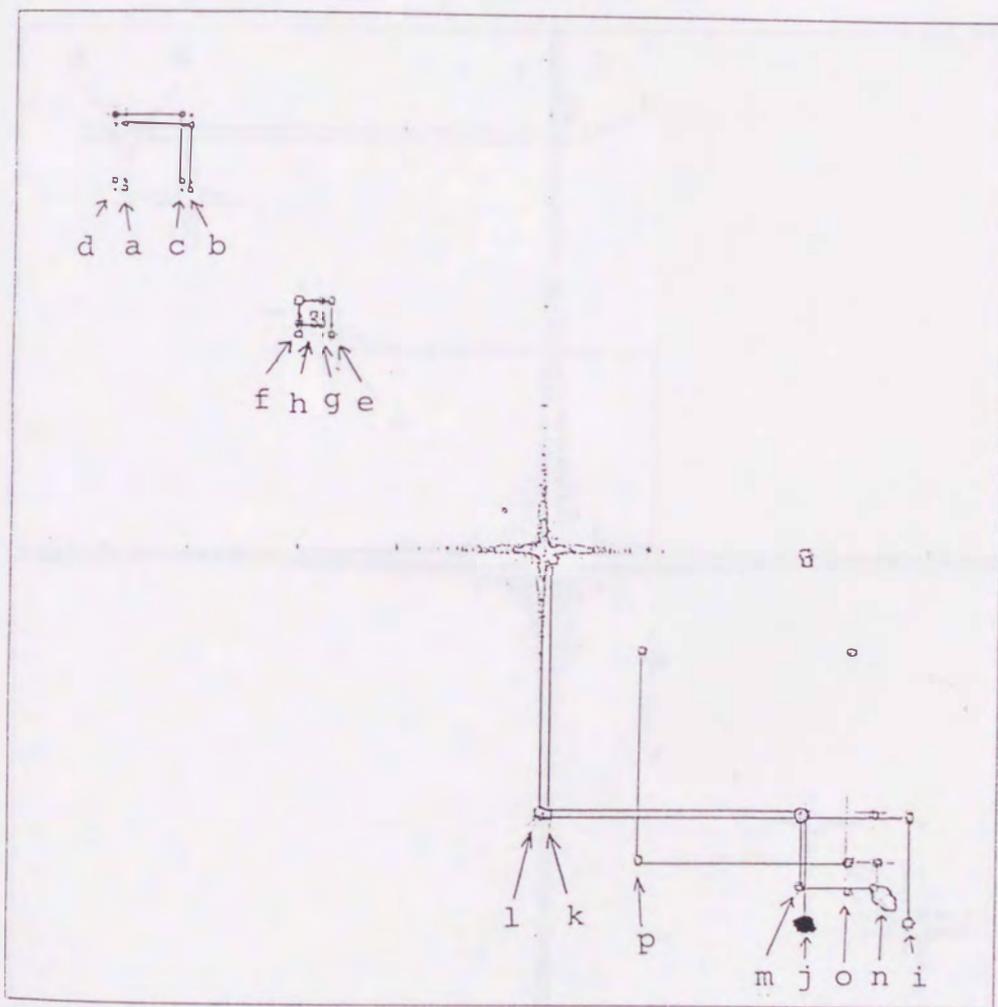
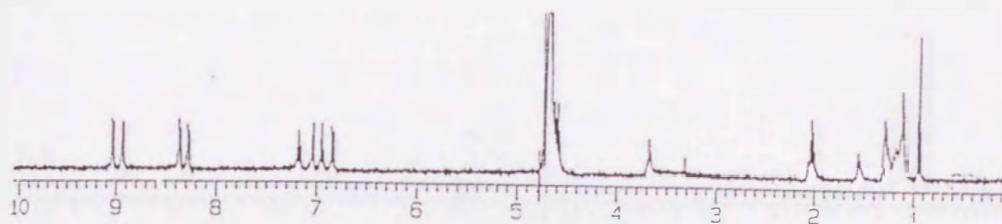
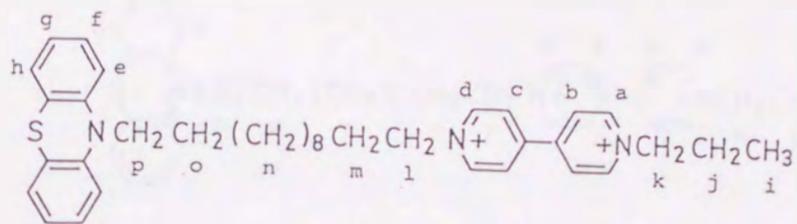


図 3 - 3 PH12VのCOSYスペクトル

[PH12V] = 0.6 mMのD₂O溶液、30°C

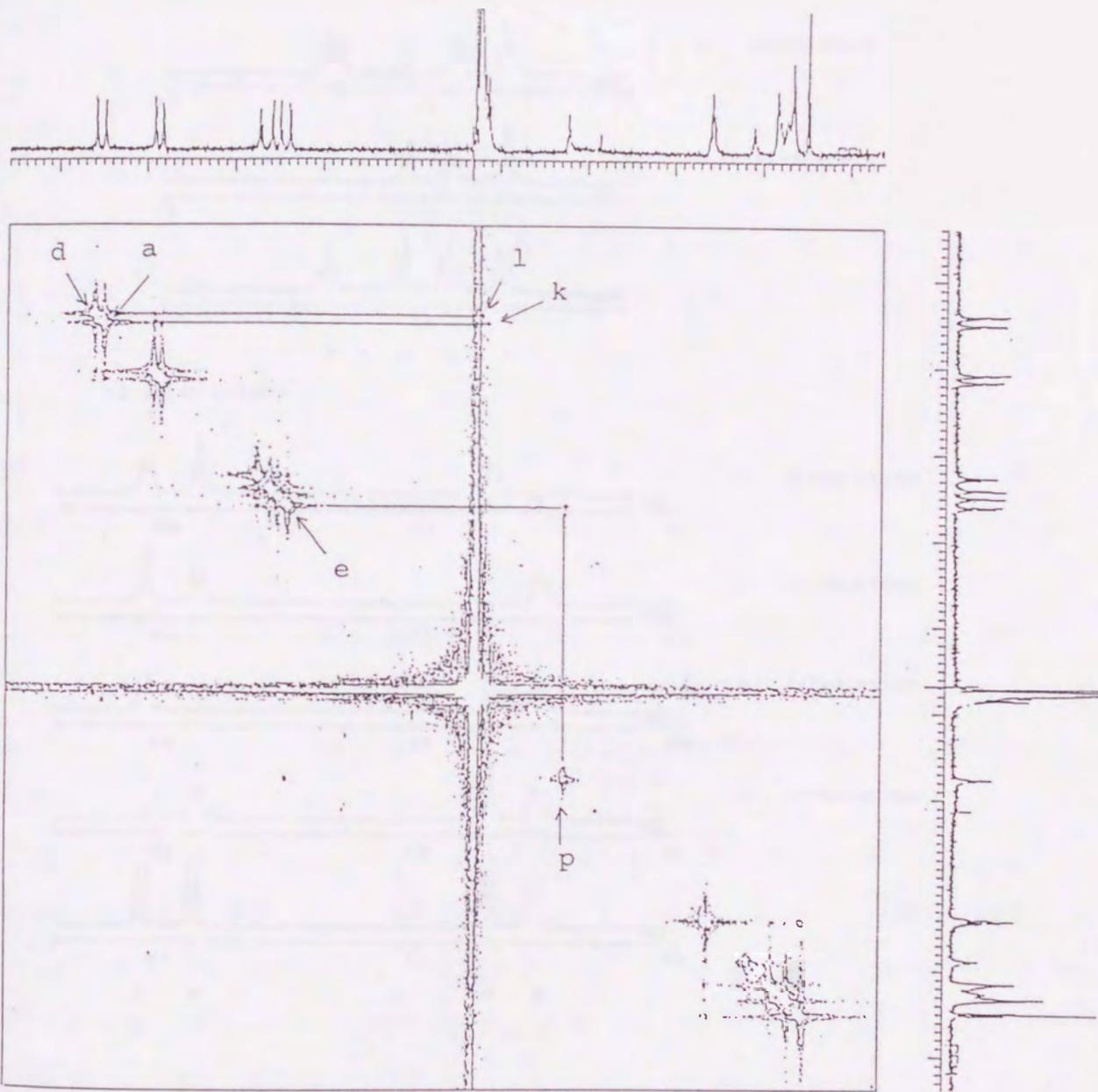
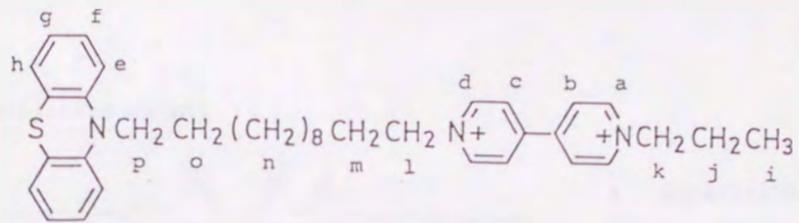
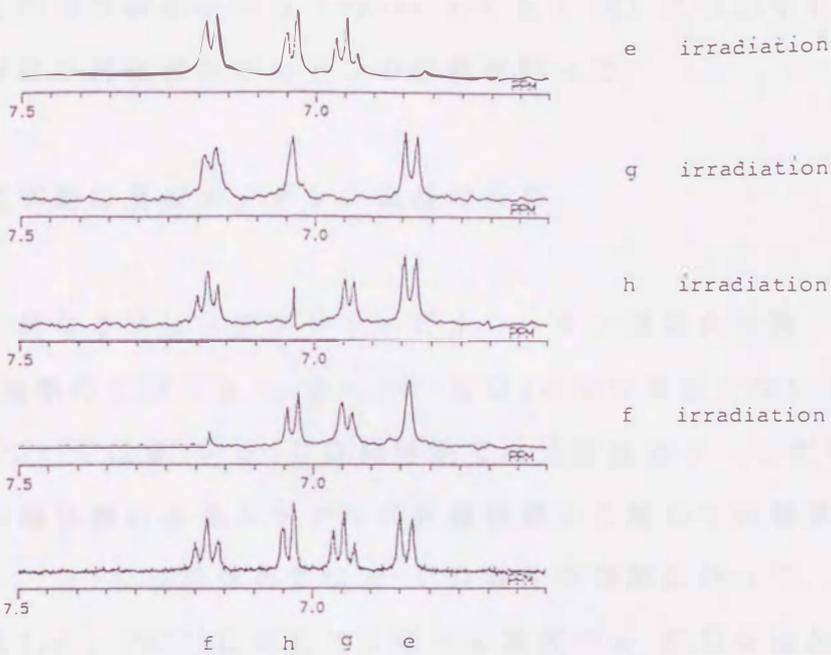


図 3 - 4 PH12VのNOESYスペクトル

[PH12V] = 0.6 mMのD₂O溶液、30℃

phenothiazine moiety



viologen moiety

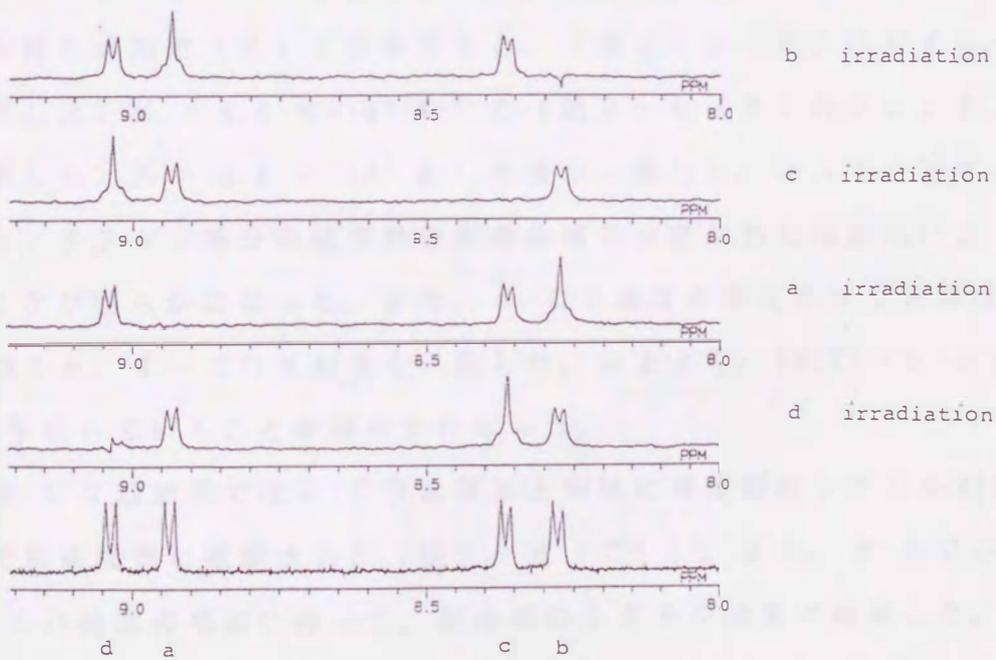


図 3 - 5 PH12Vのフェノチアジン部分とビオローゲン部分のスピンデカップリング

[PH12V] = 0.6 mMのD₂O溶液、30°C

C D 錯体についても、C O S Y、N O S E Y 及び N O E 差スペクトルによって帰属を行った。その他の連結化合物 (P H n V: n=4, 6, 8, 10) についても上記と同様な方法で非錯体種及び錯体種のプロトンの帰属を行った。

3-2-2 錯化挙動に及ぼすメチレン鎖長の効果

メチレン鎖長の異なるフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物 (P H n V: n=4, 6, 8, 10, 12) と 3 種類の C D (α -、 β -、 γ -C D) の錯体形成について調べた。

まず、P H 12 V については α -、 β -C D 錯体系では芳香族部分 (ビオローゲンとフェノチアジン) の錯体種によるシグナルが非錯体種から離れて低磁場側に観測された (図 3-6)。 α -C D 錯体系では α -C D 濃度の増加に伴って、錯体種のシグナル強度が増加した。P H 12 V に対して 5 倍モル濃度の α -C D を添加すると、ほとんど錯体種だけのシグナルが得られた。1:1 錯体として、N M R シグナルの積分強度から錯生成定数 (K) を計算すると、(図 3-6 (B) のビオローゲン部分から計算した) $K = 4.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ と (図 3-6 (B) のフェノチアジン部分から計算した) $K = 4.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ の値が一致した。従って、ビオローゲンまたはフェノチアジン部分の錯体種と非錯体種の分離が同じ錯形成によって起きていることが明らかになった。また、 α -C D 濃度を変化させて同様に 1:1 錯体の K を求めると、すべての K が良く一致した。以上より、P H 12 V- α -C D 錯体が 1:1 錯体を形成していることが明らかになった。

次に、 β -C D 添加系では α -C D 錯体系と同様に錯体種のシグナルが非錯体種から離れて低磁場側に観測された (図 3-6 (C))。また、 β -C D 添加系においても β -C D 濃度の増加に伴って、錯体種のシグナル強度が増加した。 α -C D 錯体の場合と同様にビオローゲンまたはフェノチアジン部分の積分強度から $K = 2.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ の値が求まった。

ここで、 α -C D 錯体系と異なり β -C D 錯体系では、錯体種のシグナルが β -C D 濃度の増加に伴ってシフトした。シグナルのシフトの様子より、P H 12 V (0.4 mM) に対して 20 倍モル濃度の β -C D (8 mM) を添加すると包接が完了していると考えられた。よって、錯体種と非錯体種の間での交換速度の速いもう一つの β -

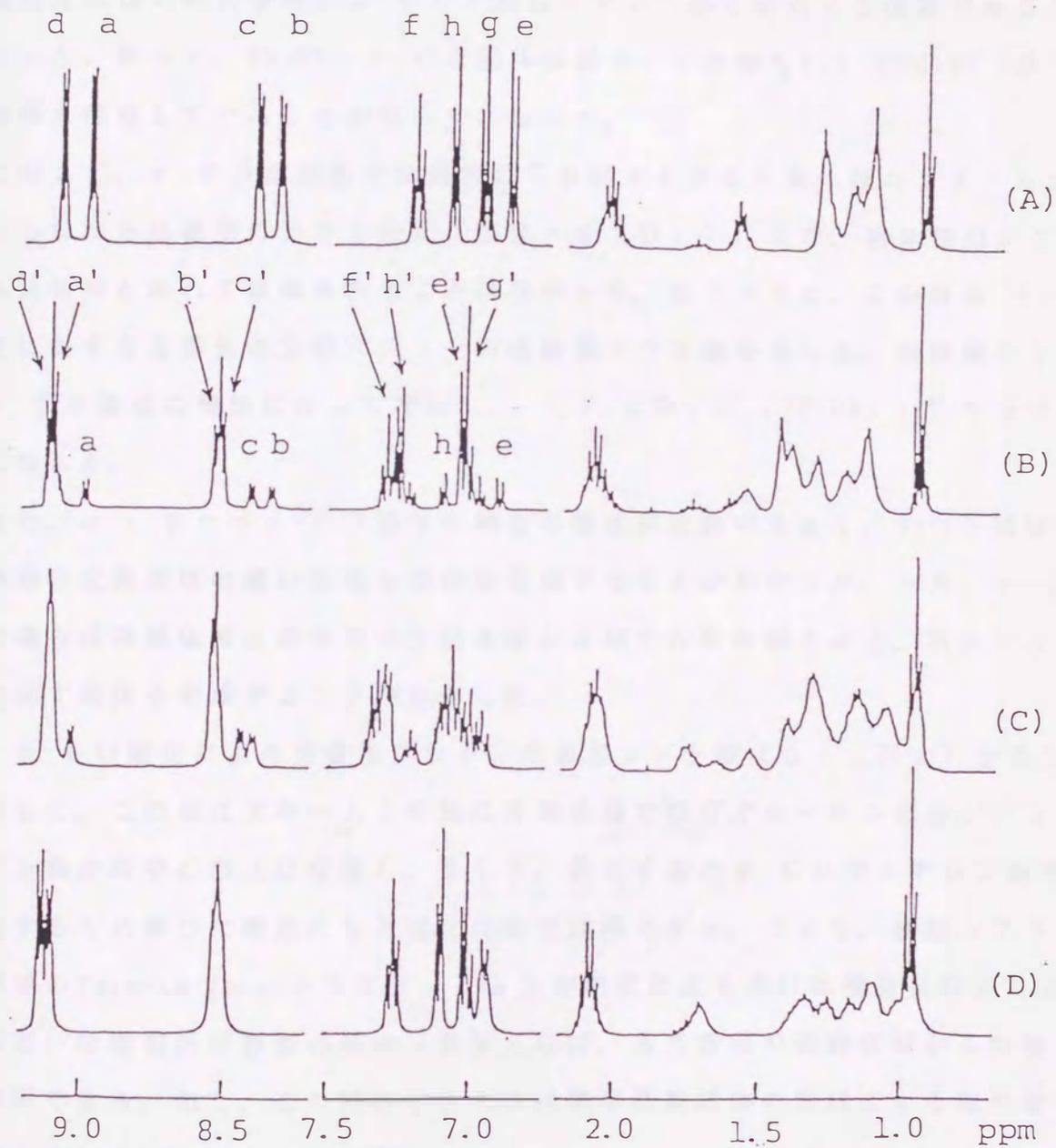
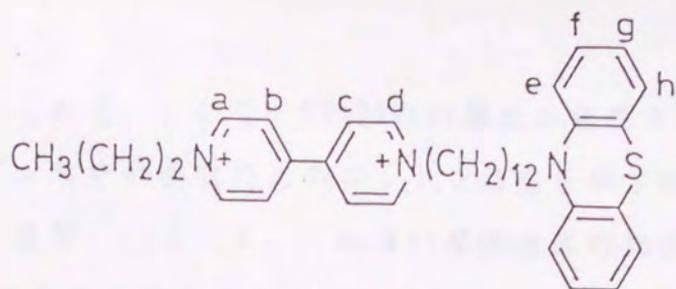


図 3 - 6 PH12Vの芳香族部分とメチレン鎖部分の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルに及ぼすCD添加の効果

$[\text{PH12V}] = 0.4 \text{ mM}$ 、 $[\text{CD}] = 0.4 \text{ mM}$ の D_2O 溶液、 30°C

(A) 無添加、(B) $\alpha\text{-CD}$ 、(C) $\beta\text{-CD}$ 、(D) $\gamma\text{-CD}$

フリー種 (a ~ h)、錯体種 (a' ~ h')

γ -CD の包接挙動が考えられる。ここで、PH12V の円偏光二色性スペクトルの測定において、フェノチアジン部分の吸収に正のコットン効果を示す誘起円二色性が観測された (3-6-1 参照)。よって、この速い交換速度の錯化挙動はフェノチアジン環に β -CD が錯化する現象であることがわかった。また、あとで議論する様に交換速度の遅い錯化挙動は β -CD が連結メチレン鎖に錯化する現象であることがわかった。従って、PH12V- β -CD 錯体は図 3-7 の様な 1:2 (PH12V : β -CD) 錯体を形成していることが明らかになった。

これに対して、 γ -CD 添加系では通常の CD 錯体と同様に錯体種のシグナルが形を変化しながら低磁場にシフトした (図 3-6 (D))。また、錯体種のシグナルが非錯体種と離れて観測されることはなかった。図 3-8 に、この時の γ -CD 濃度に対する芳香族部分のプロトンの低磁場シフト値を示した。低磁場シフト値は γ -CD 濃度の増加に伴って増加し、 $[\gamma\text{-CD}] / [\text{PH12V}] = 2$ でほぼ一致値になった。

以上より、 α -、または β -CD 錯体の場合は錯生成定数の大きく、かつ非錯体種と錯体種の交換速度の遅い安定な錯体を形成することがわかった。一方、 γ -CD 錯体の場合は非錯体種と錯体種の交換速度が NMR の時間域で速く、逐次シフトのみを示す錯体を形成することがわかった。

次に、 α -CD 錯化による芳香族プロトンの誘起シフト値 ($\Delta\nu$; Hz) を表 3-1 に示した。この値はスキーム 1 の様に非錯体種ではビオローゲン部分がフェノチアジン部分の中心の上に位置し、そして、錯化すると α -CD がメチレン鎖部に錯化するため伸びた構造になる錯化反応で説明できる。つまり、誘起シフトは非錯体種の face-to-face コンホメーションが錯化により伸びた構造になることによるお互いの環電流の影響の減少 (言替えれば、各芳香環の遮蔽領域からの離脱) で説明できる。但し、この誘起シフトには電荷移動錯体の形成による電荷密度の変化も寄与しているかもしれない。

この考えはフェノチアジンとビオローゲンの間の電荷移動 (CT) 吸収帯に及ぼす CD の添加効果の測定結果と良く一致する。フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物 (PH n V; $n=4, 6, 8, 10, 12$) はすべて水溶液中で CT 吸収帯が観測された。例えば、PH12V で $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ 、PH4V で $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ の CT 吸収帯が観測され

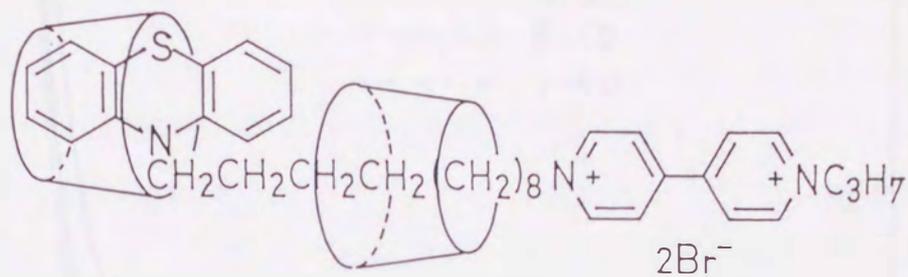


図 3 - 7 PH12Vと β -CD の錯体の推定構造

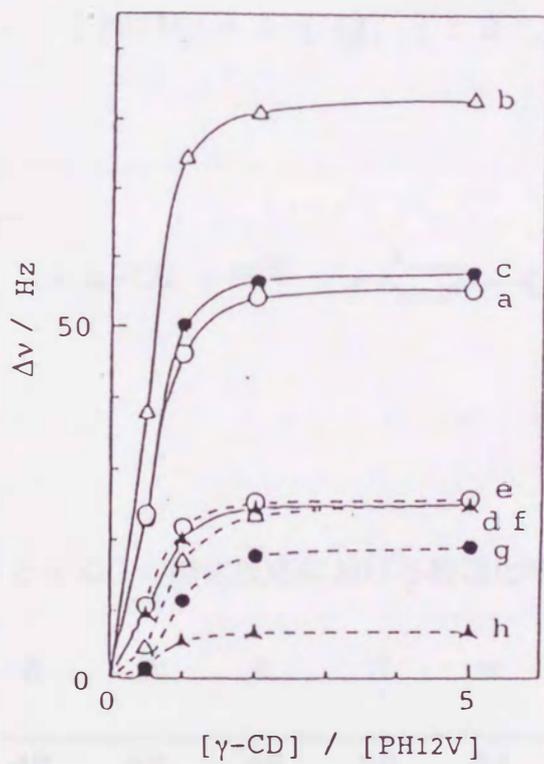


図 3 - 8 PH12V- γ -CD系のフェノチアジン部分 (…) とピオローゲン部分 (—) の化学シフト ($\Delta\nu$; Hz) に及ぼす γ -CD の濃度効果
 $[PH12V] = 0.4 \text{ mM}$ 、 $[CD] = 0.4 \text{ mM}$ の D_2O 溶液、

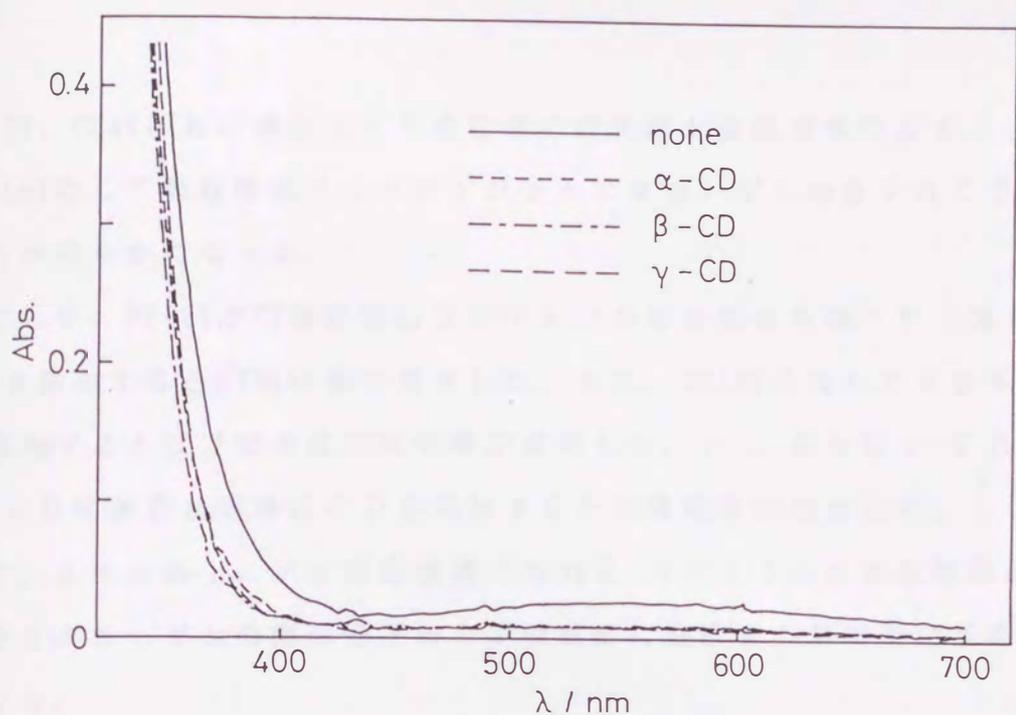


図 3 - 9 PH₁₂VのCT吸収帯に及ぼすCDの添加効果
 [PH₁₂V] = 0.4 mM、[CD] = 0.4 mM の水溶液

Scheme 1

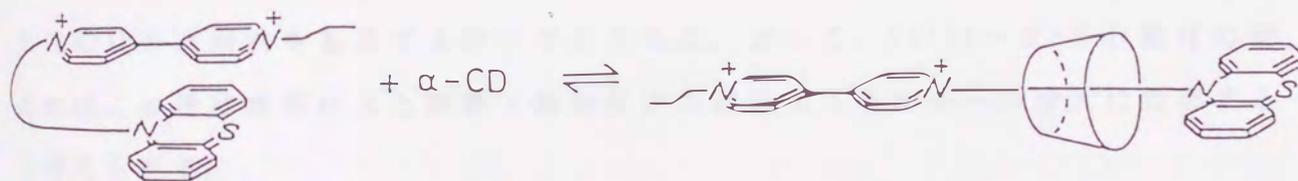


表 3 - 1 PH₁₂V と α-CD の錯化反応における誘起化学シフト (Δν; Hz)

Proton Position	a	b	c	d	e	f	g	h
Δν; Hz	49	82	45	16	61	33	22	69

$$\Delta\nu = \nu_{\text{with } \alpha\text{-CD}} - \nu_{\text{without } \alpha\text{-CD}}$$

た。PH12V、PH4Vともに濃度とCT吸収帯の吸光度が直線関係になることより、これらのPH_nVのCT吸収帯はフェノチアジンとビオローゲンの分子内CT吸収帯であることが明らかになった。

代表にして、PH12VのCT吸収帯に及ぼすCDの添加効果を調べた(図3-9)。α-CDを添加するとCT吸収帯が消失した。また、PH12Vに対して5倍モルのα-CDを添加するとほぼ完全にCT吸収帯が消失した。β-、またはγ-CDを添加するとα-CD添加系と同様にCDを添加するとCT吸収帯が消失した。

従って、スキーム1に示す反応機構でNMRスペクトルの測定結果とフェノチアジンとビオローゲンの間の分子内CT吸収帯に及ぼすCD添加効果を首尾良く説明できた。

以上述べてきたPH12Vの3種のCDでの挙動の相違はCDの空洞の大きさの違いに起因すると考えられる。CPKモデルの検討より以下に述べることがわかった。β-CDの場合はビオローゲン部位からの取り込みではβ-CDが歪まないで錯化可能である。さらに、フェノチアジン部位からのβ-CDの脱出は不可能である。そして、この解離、錯化反応の遷移状態は親水基であるビオローゲン部位が疎水性のCDの空洞内を貫通する時と考えられる。よって、PH12V-β-CD錯体の安定性はこの遷移状態による解離・錯化反応の活性化エネルギーの増大に起因すると考えられる。

次に、α-CDの場合は以上のβ-CDの場合の効果に加えて、ビオローゲン部位からの取り込みの際に、α-CDが歪んだコンホメーションを持つ遷移状態(ホスト-ゲスト化学における一種のinduced-fit型)をとることがわかった。

今まで述べてきたPH12V-α-CD錯体の持つ異例の安定性はこの歪んだコンホメーションを持つ遷移状態のために、解離・錯化反応の活性化エネルギーが増大するためと考えられる。この事実は、PH12V-α-CD錯体においては100℃付近までNMR測定でいずれのシグナルにも共鳴ピーク(コアレッセンス)が観測されなかったことと一致する。さらに、α-CD、そしてβ-CDともに錯化により、PH12Vの連結メチレン鎖が伸びたコンホメーションをとることがわかった。

一方、γ-CDの場合は空洞が大きいため、CDのPH12Vの連結メチレン鎖の解離・錯化はビオローゲンまたはフェノチアジン部位から共に可能である。従って、

この場合、解離・錯化反応の活性化エネルギーは α -CD、また β -CDの場合に比較して小さいため、先に述べた結果が得られたと考えられる。

以上の3種類のCD錯体の相違については、3-3でカルバゾール-ピオローゲン連結化合物を用いて後ほど詳しく議論する。

次に、CD錯化に及ぼすメチレン鎖長の効果について述べる。

PH10Vの場合ではPH12Vの場合と同様に α -、 β -CD添加系で錯体種と非錯体種のシグナルが別々に観測された。また、 γ -CD添加系では逐次シフトのみが観測された(図3-10)。

メチレン鎖の短いPH6VとPH4Vの場合は3種のCDともに非錯体種と錯体種との速い交換を示す逐次シフトのみが観測された。ここで、 α -CDの場合はほとんどシフトしなかった(図3-11、図3-12)。

ここで、PH6VとPH4Vの場合では錯体種と非錯体種のシグナルが別々に観測されなかったのは、CDの高さ(~ 7.0 Å)に比較して、PH6VとPH4Vの連結メチレン鎖が短くCDが奥まで入れ込めないためだと考えられる。また、PH6VとPH4Vの水との親和性(言い替えれば、疎水性)が関与しているかもしれない。

PH8Vの場合では α -CD添加系のみで錯体種と非錯体種のシグナルが別々に観測された。 β -、 γ -CD添加系では逐次シフトのみが観測された。

結論としては、CDの空洞の小さい事(α -、 β -CD)と連結化合物のメチレン鎖長が長い事($n \geq 8$)が異例の安定性をもつ錯体形成に必要なことがわかった。

PH12VまたPH10Vの場合では α -、 β -CD添加系で、PH8Vの場合では α -CD添加系で非錯体種と錯体種との交換速度の遅い、安定な錯体を形成していることが明らかになった。この安定なCD錯体の錯生成定数($K; M^{-1}$)を表3-2にまとめた。

さらに、この安定なCD錯体の構造を2次元NMRによって調べた。代表して、PH12V- α -CD錯体のNOESYスペクトルまたNOE差スペクトルにおいて、CDの空孔内プロトンである H_a または H_b とPH12Vの連結化合物の連結メチレン鎖間に明かなNOEが観測された。

従って、安定なCD錯体は図3-13に示すように、 α -CDが連結メチレン鎖

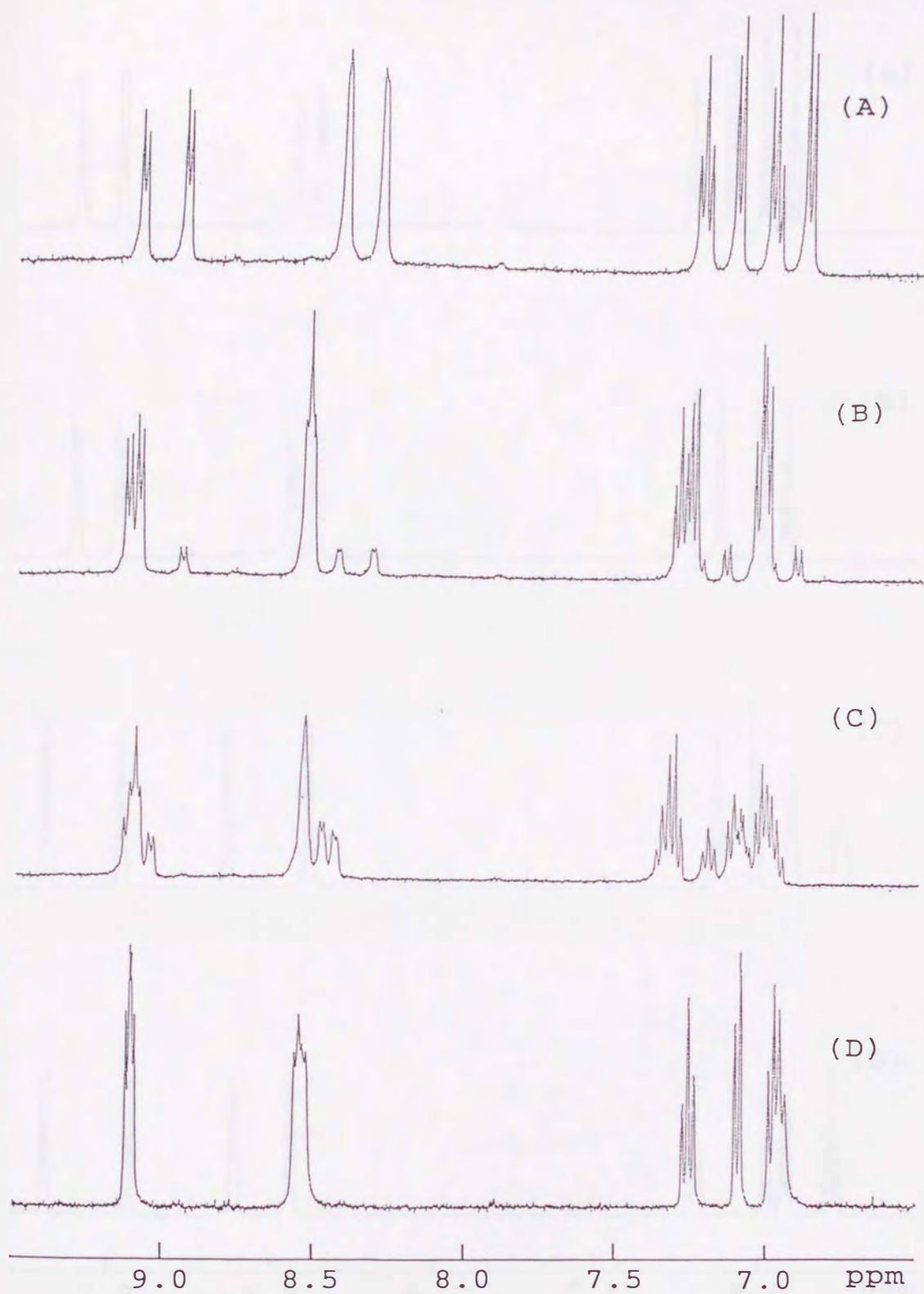


図 3 - 1 0 PH10Vの香族部分との $^1\text{H-NMR}$ スペクトルに及ぼすCD添加の効果
 $[\text{PH10V}] = 1 \text{ mM}$ 、 $[\text{CD}] = 1 \text{ mM}$ の D_2O 溶液、 30°C
 (A) 無添加、(B) α -CD、(C) β -CD、(D) γ -CD

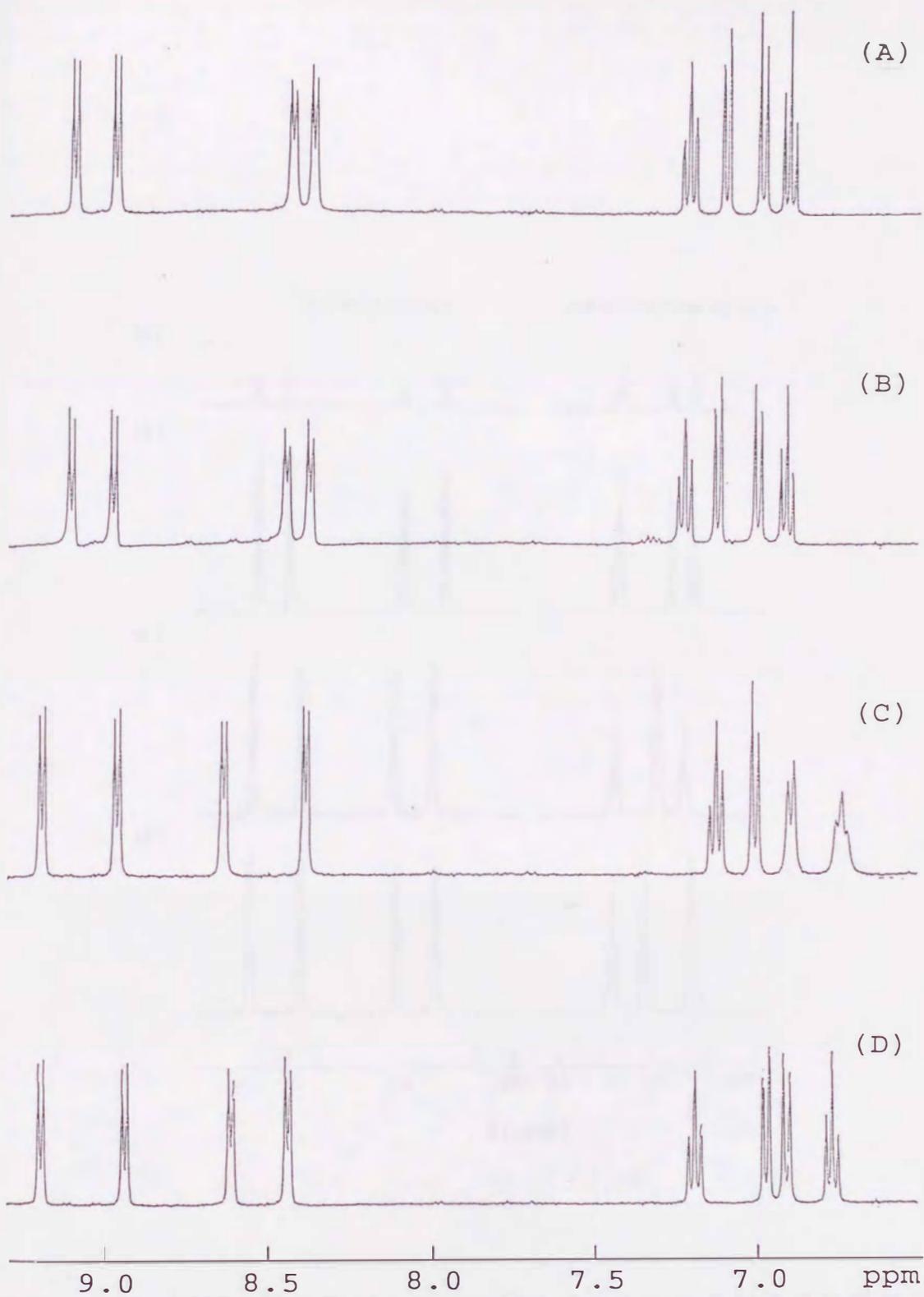


図 3 - 1 1 PH6Vの香族部分との $^1\text{H-NMR}$ スペクトルに及ぼすCD添加の効果
 [PH6V] = 2 mM、[CD] = 2 mM の D_2O 溶液、 30°C
 (A) 無添加、(B) α -CD、(C) β -CD、(D) γ -CD

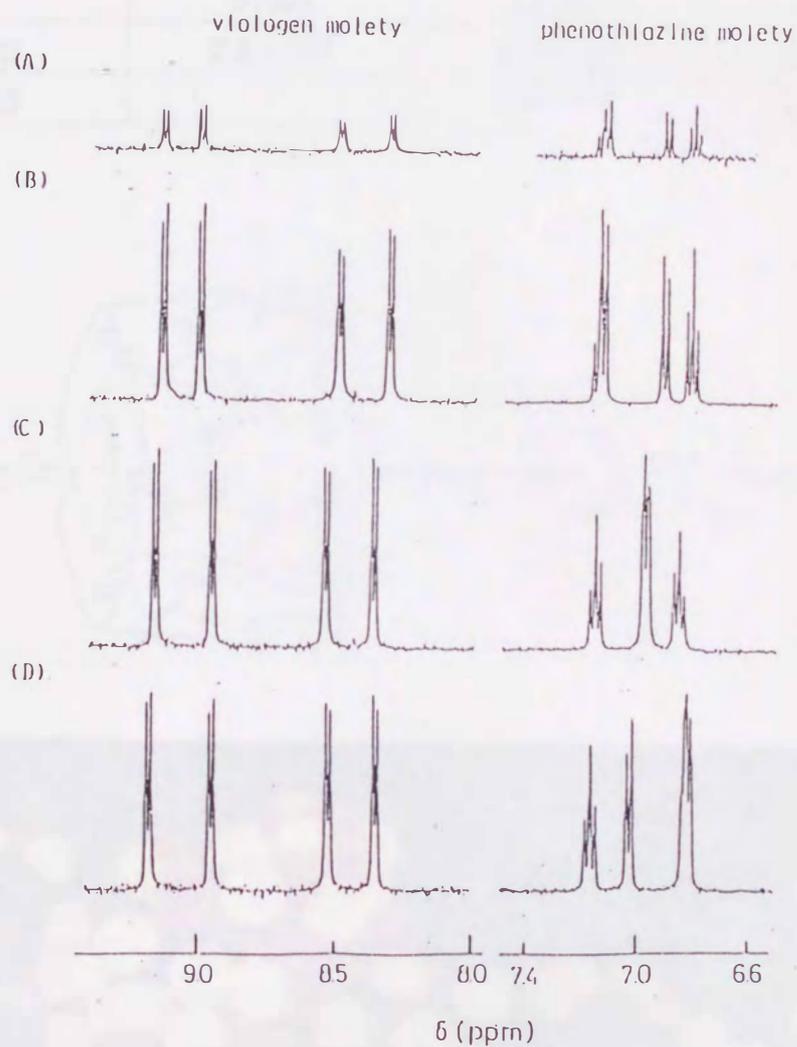


図 3 - 1 2 PH4Vの香族部分との¹H-NMRスペクトルに及ぼすCD添加の効果
 [PH4V] = 1 mM、[CD] = 1 mM の D₂O 溶液、30℃
 (A) 無添加、(B) α-CD、(C) β-CD、(D) γ-CD

表3-2 フェノチアジン-ピオローゲン連結化合物の Through-Ring CD 錯体
 における 30°Cでの錯生成定数 ($K; M^{-1}$)

	PH8V	PH10V	PH12V
α -CD	2.2×10^3	4.5×10^4	4.4×10^4
β -CD	—	5.9×10^3	2.5×10^4

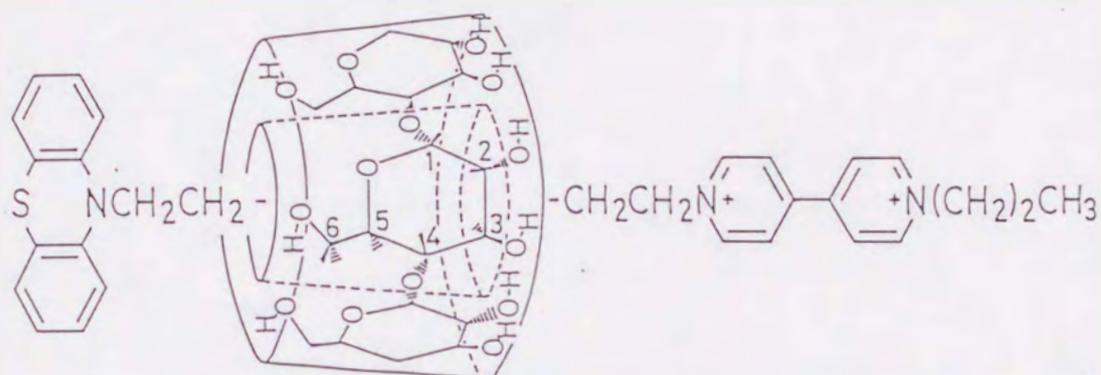


図3-13 PH12V- α -CD 錯体の推定構造とそのCPKモデル

に錯化した (Through-Ring C D 錯体) を形成していることがわかった。ここで、CDの向きによって2つの立体異性体が存在すると考えられる。しかし、芳香環部分のシグナルはただ1種類しか観測されておらず、1つの立体異性体のみが生成したと考えられる。3-3のカルバゾール-ビオローゲン連結化合物と同様の¹H-NMRスペクトルの結果を示すことよりフェノチアジン部位を1級水酸基側、ビオローゲン部位を2級水酸基側に包接されていると考えられる。CDの向きについては3-3のカルバゾール-ビオローゲン連結化合物の部分で詳しく考察する。

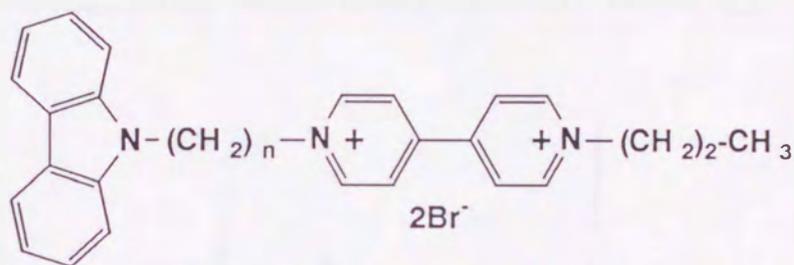


3-3 カルバゾール-ピオローゲン連結化合物を用いた Through-Ring シクロ
デキストリン錯体²³⁾

(実験操作)

400 MHz ¹H-NMR 測定装置を用いて、¹H-NMR スペクトルを測定した。こ
こで、DSS を D₂O に溶解した溶液をキャピラリーに入れ、これを封じサンプル
管に同封し外部基準とした。

3-3-1 連結化合物と CD 錯体の ¹H-NMR の帰属



CzC_nV (n=4,6,8,10,12)

メチレン鎖の異なるカルバゾール-ピオローゲン連結化合物 CzC_nV (n=4, 6, 8, 10, 12) の ¹H-NMR スペクトルを図 3-14 ~ 図 3-18 に示した。メチレン鎖の長い化合物 CzC_nV (n=8, 10, 12) は安定な α-CD 錯体によるシグナルが非錯体種と離れて低磁場側に観測された (図 3-14 ~ 図 3-16)。

ここで、シグナルの帰属は COSY と NOESY スペクトルによって行った。代表して、CzC₁₂V の非錯体種と α-CD 錯体の帰属について述べる。まず、最初に CzC₁₂V のフリー場合においてはただ一種のアルキルプロトンの帰属が COSY スペクトルによって可能である (図 3-19)。しかしながら、芳香環プロトンについてはカルバゾール部位 (a, c, d, b か d, b, a, c) またピオローゲン部位 (e, h, f, g か h, e, g, f) (但し、低磁場からの順番) の二者択一の帰属が残される。NOESY スペクトル (図 3-20) によって、e と m、h と n、d と i の間に分子内 NOE が観測された。以上の観測結果より、芳香環プロトンについてはカルバゾール部位 (a, c, d, b) そして、ピオローゲン部位 (e, h, f, g) (但し、低磁場からの順番)

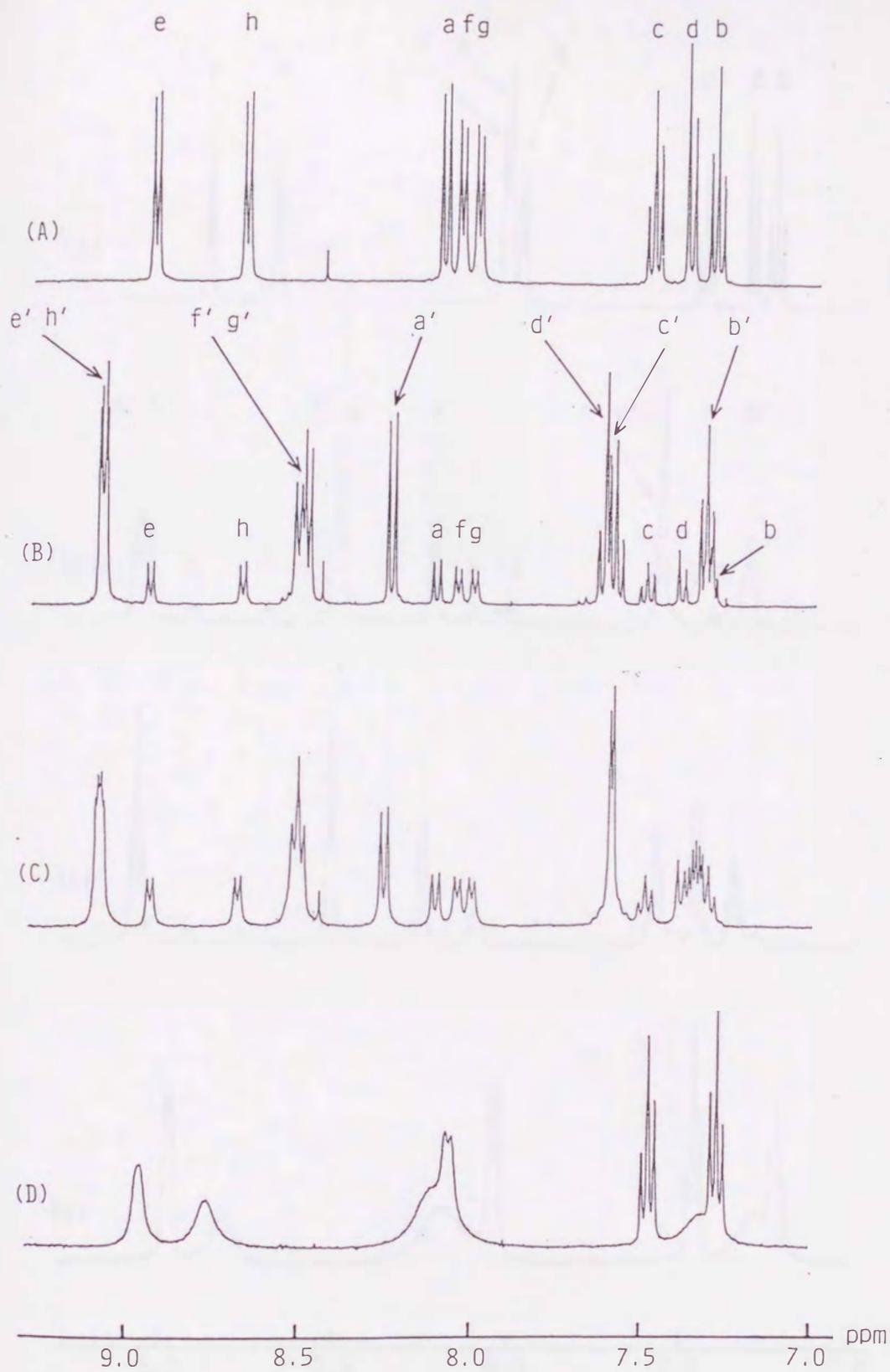


図 3-14 CzC12Vの香族部分との¹H-NMRスペクトルに及ぼすCD添加の効果
 [CzC12V] = 0.4 mM、[CD] = 0.4 mM の D₂O 溶液、30°C
 (A) 無添加、(B) α-CD、(C) β-CD、(D) γ-CD
 フリー種 (a ~ h)、錯体種 (a' ~ h')

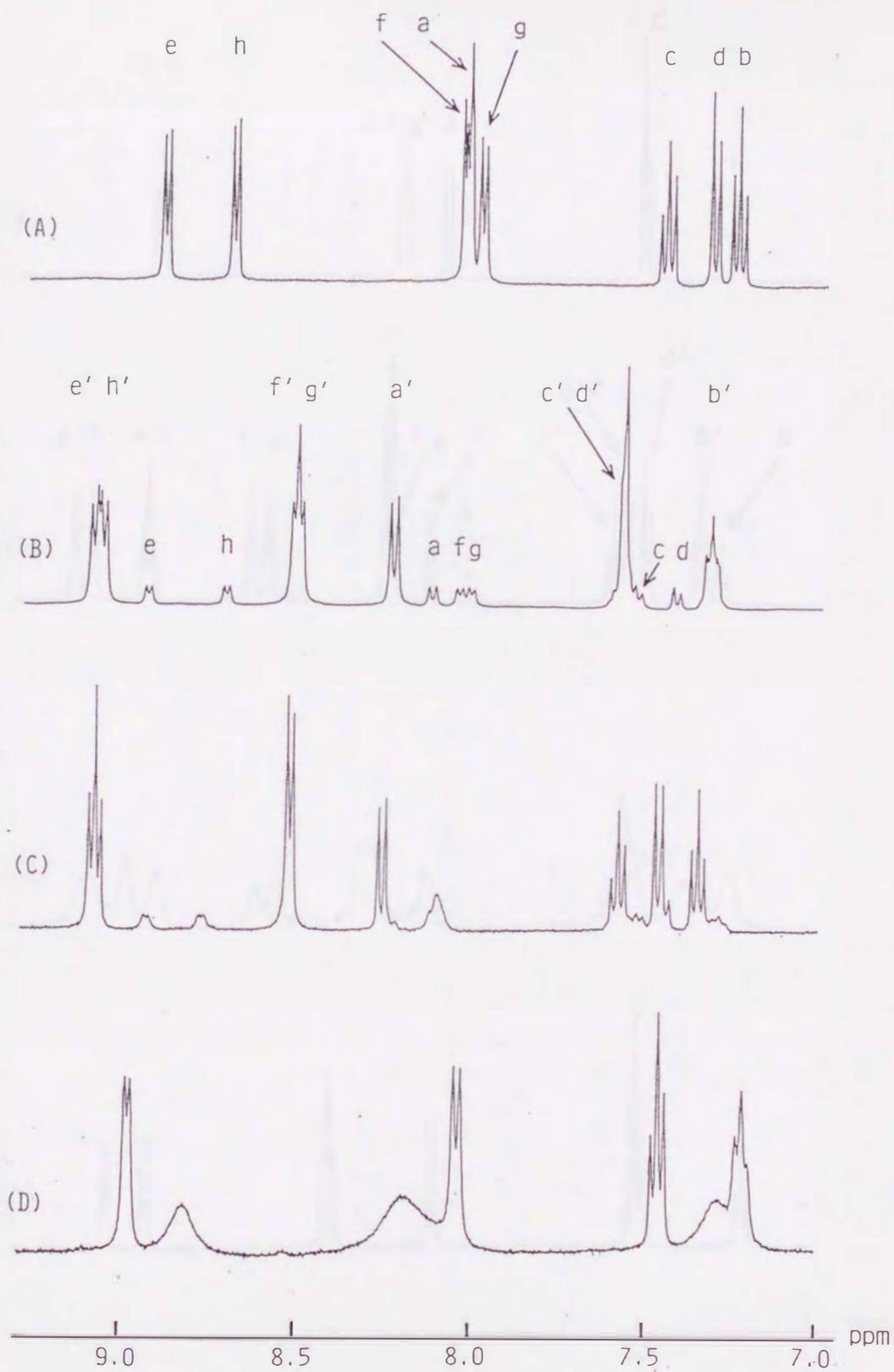


図 3 - 1 5 CzC10Vの香族部分との¹H-NMRスペクトルに及ぼすCD添加の効果
 [CzC10V] = 2 mM、[CD] = 2 mM の D₂O 溶液、30°C
 (A) 無添加、(B) α-CD、(C) β-CD、(D) γ-CD
 フリー種 (a ~ h)、錯体種 (a' ~ h')

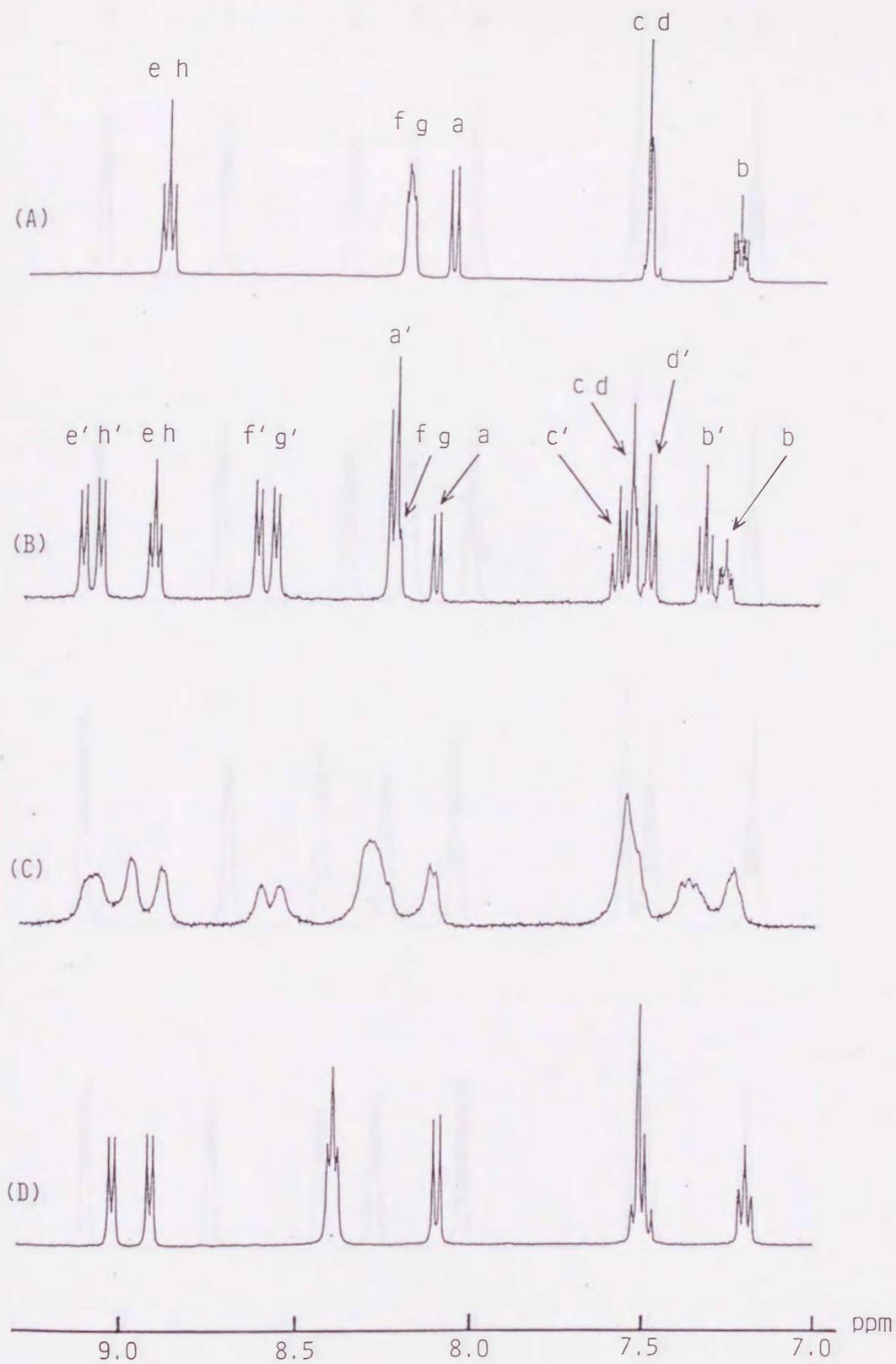


図 3 - 1 6 CzC8Vの香族部分との¹H-NMRスペクトルに及ぼすCD添加の効果
 [CzC8V] = 2 mM、[CD] = 2 mM のD₂O溶液、30°C
 (A) 無添加、(B) α-CD、(C) β-CD、(D) γ-CD
 フリー種 (a ~ h)、錯体種 (a' ~ h')

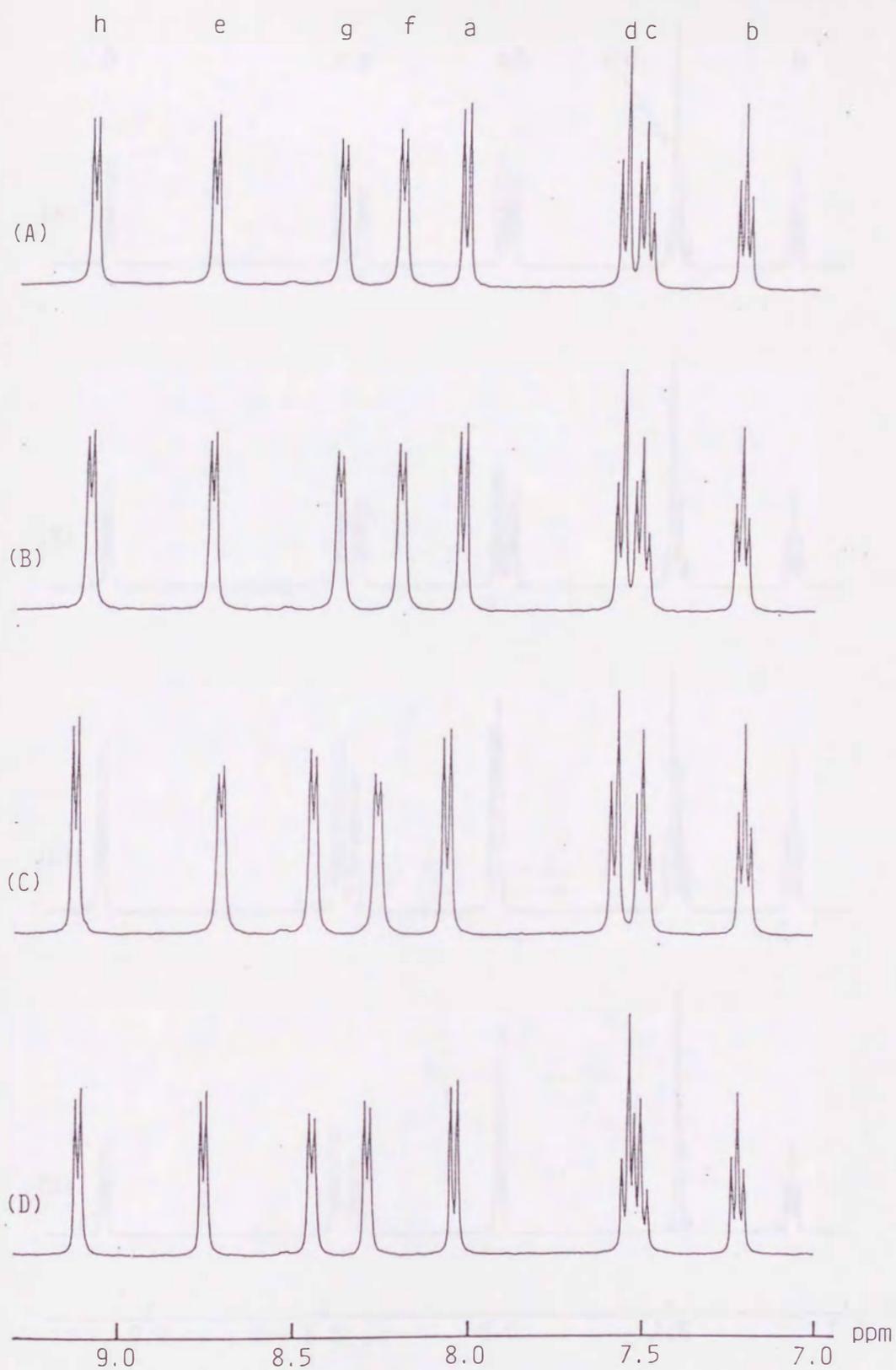


図 3 - 1 7 CzC6Vの香族部分との¹H-NMRスペクトルに及ぼすCD添加の効果
 [CzC6V] = 2 mM、[CD] = 2 mM のD₂O溶液、30°C
 (A) 無添加、(B) α-CD、(C) β-CD、(D) γ-CD

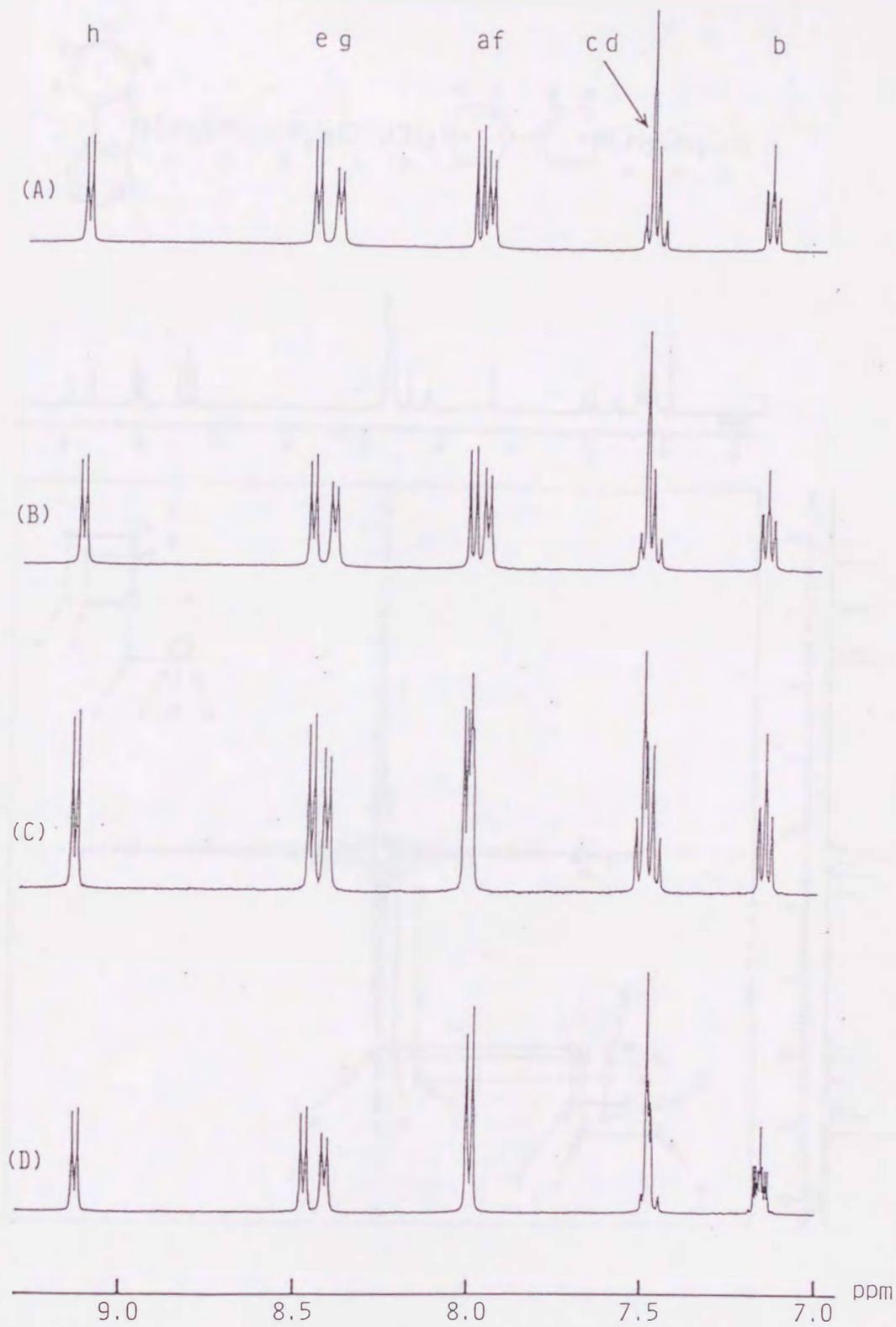


図 3 - 1 8 CzC4Vの香族部分との¹H-NMRスペクトルに及ぼすCD添加の効果
 [CzC4V] = 2 mM、[CD] = 2 mM のD₂O溶液、30℃
 (A) 無添加、(B) α-CD、(C) β-CD、(D) γ-CD

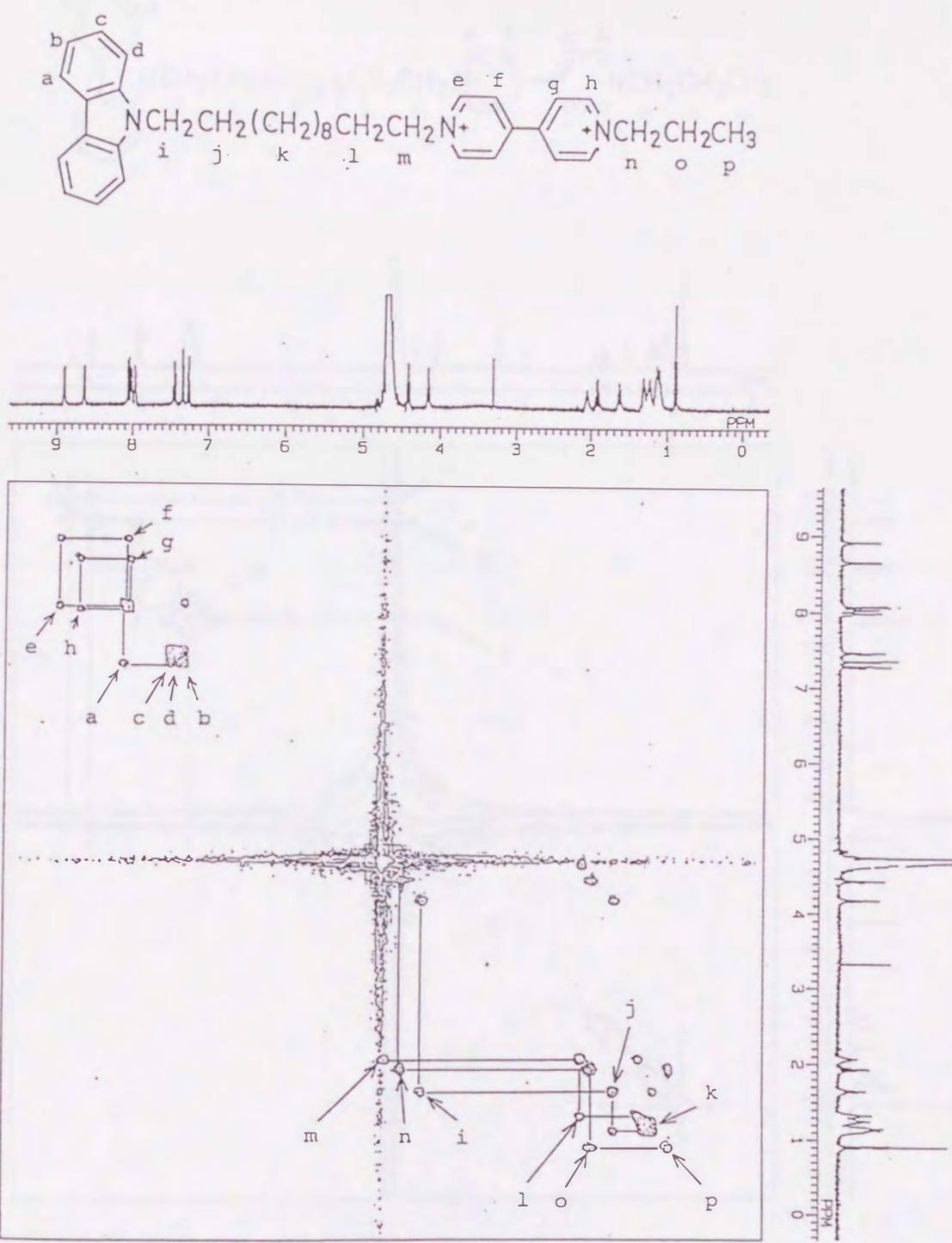
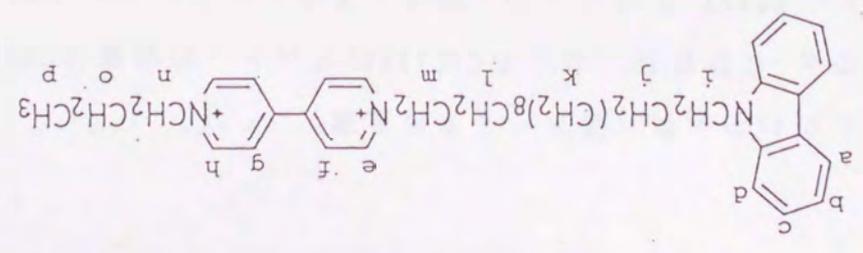
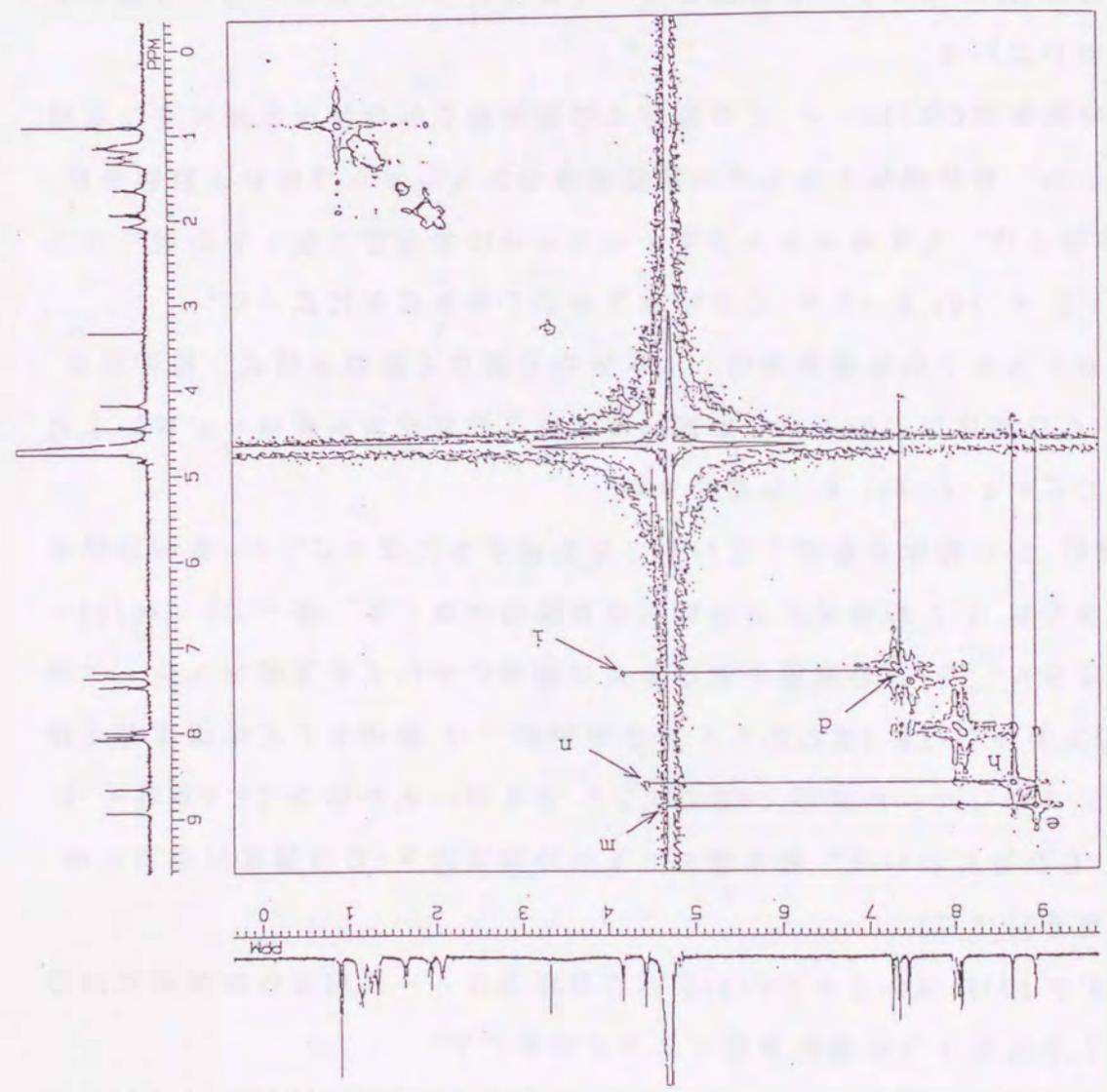


図 3 - 1 9 CzC12VのC O S Yスペクトル

[CzC12V] = 0.6 mMのD₂O溶液、30℃

[C₂C12V] = 0.6 mMのD₂O溶液、30℃

図 3 - 2 0 C₂C12VのNOESYスペクトル



の帰属になることがわかった (図 3-19 の上図)。

また、CzC12V の α -CD 錯体における CzC12V のプロトンの帰属は COSY スペクトル (図 3-21)、NOESY スペクトル (図 3-22) によって、上記と同様に行った。CzC12V の α -CD 錯体における α -CD のプロトンの帰属は COSY スペクトル (図 3-23) とプロトンの積分強度によって決定した。

CzC_nV (n=4, 6, 8, 10) についても CzC12V と同じ方法でフリー状態及び錯体形成時のプロトンの帰属を行った。

CzC12V- α -CD 系について、錯体種のシグナル強度は α -CD 濃度の増加に伴って増加した。カルバゾール部分 (a 及び a')、ビオローゲン部分 (e, h 及び e', h') また CD のプロトン (H-1 及び H-1') から求めた 1:1 錯体としての錯生成定数は一致した。さらに、 α -CD 濃度を変化させた測定においても上記のプロトンの積分強度より求めた 1:1 錯体としての錯生成定数は一致した。従って、CzC12V と α -CD の錯体は 1:1 錯体を形成していることが明らかになった。1:1 錯体の錯生成定数は 30 °C で $4.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ が求まった。

CzC12V- β -CD 錯体についても、本質的に同様な観測結果が観測された。すなわち、錯体種のシグナルが非錯体種のシグナルから離れて観測された。錯生成定数は 30 °C で $1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ で α -CD 錯体より少し小さな値になった。

γ -CD 添加系では、ビオローゲンとカルバゾールにおけるシグナルの形とシフト値は変化したが、錯体種のシグナルが非錯体種のシグナルから離れて観測されなかった。この結果は CzC12V- γ -CD 錯体では錯体種と非錯体種の間には速い交換があることを示している。

以上の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの特徴はフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物で得られた結果 (3-2) と良く一致した。

3-3-2 錯化挙動に及ぼすメチレン鎖長の効果

α -CD に関しては CzC8V についても錯体種のシグナルが非錯体種のシグナルから離れて観測された (図 3-16)。一方、CzC6V と CzC4V については α -CD 添加効果は観測されなかった (図 3-17、図 3-18)。この様に連結化合物と α

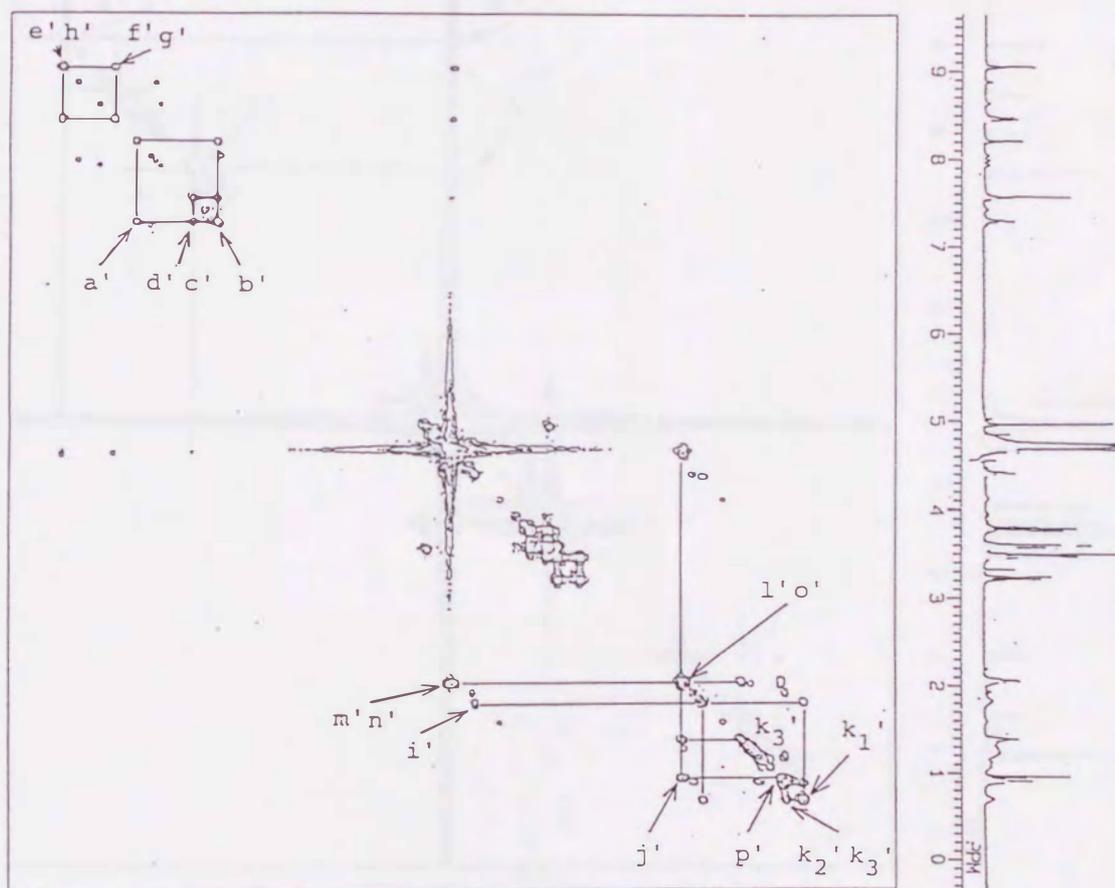
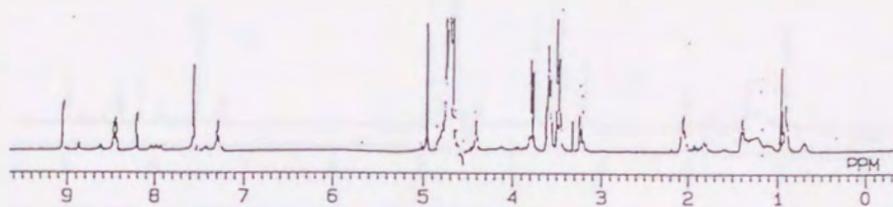
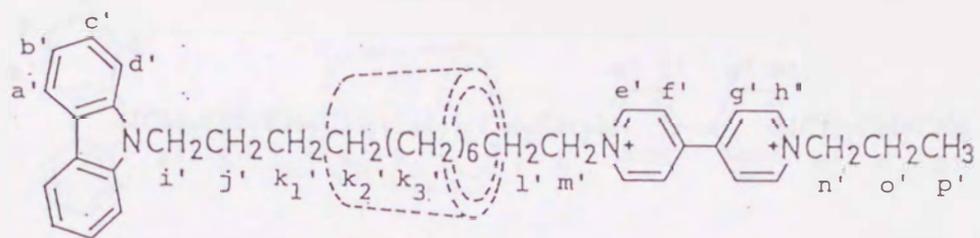


図 3 - 2 1 CzC12V - α -CD 系の COSY スペクトル

[CzC12V] = 2 mM、[α -CD] = 2 mM、の D₂O 溶液、30°C

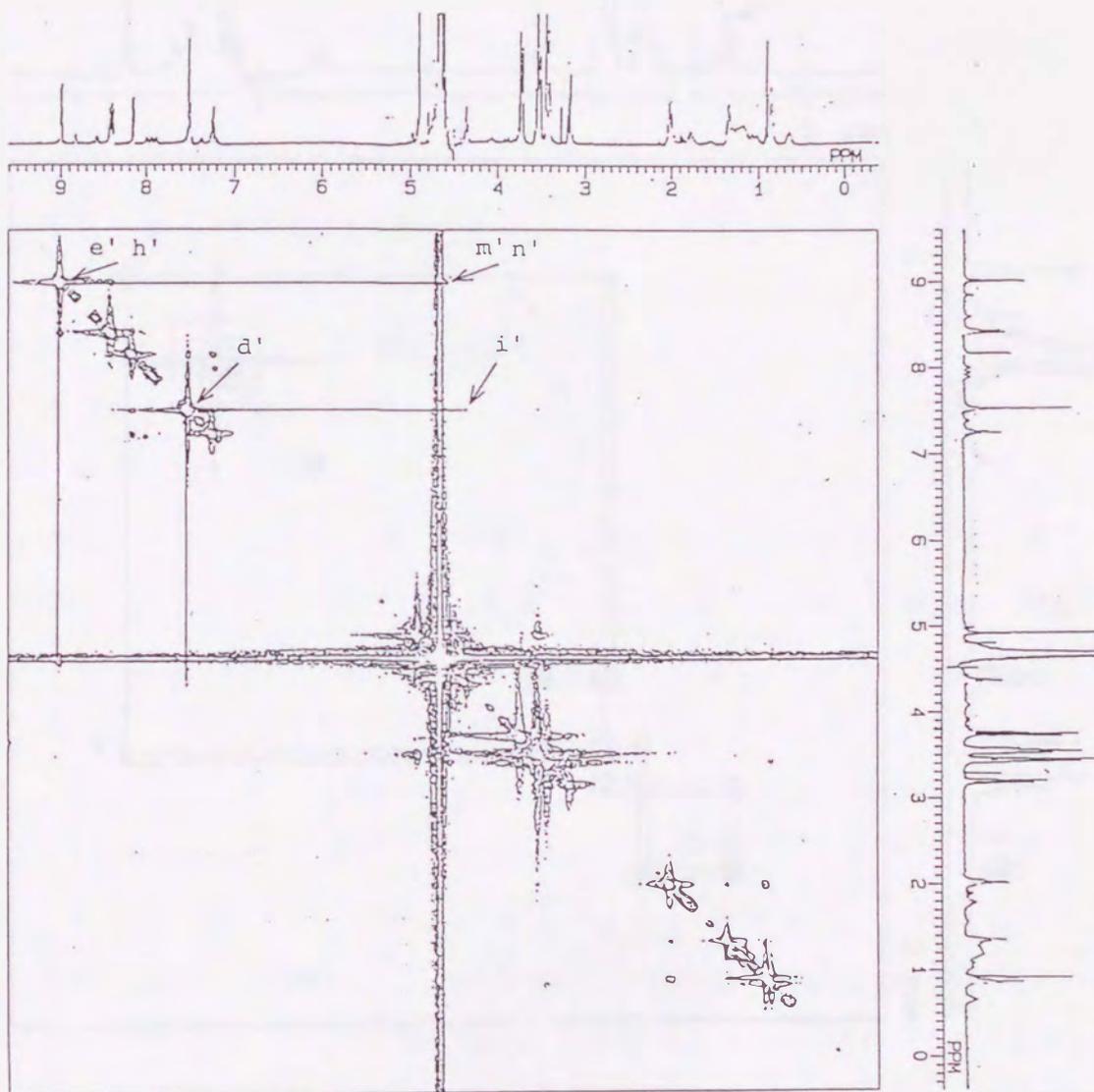
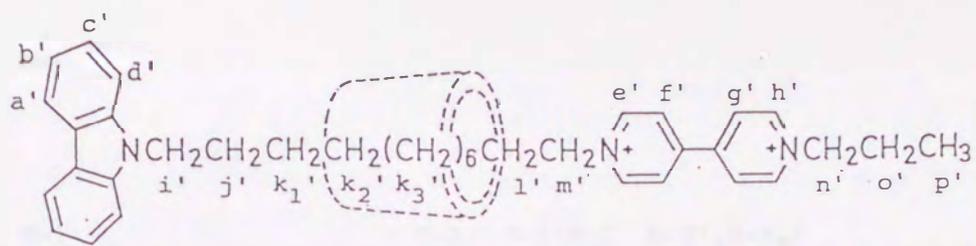


図 3 - 2 2 CzC12V - α -CD 系の NOESY スペクトル

[CzC12V] = 2 mM、[α -CD] = 2 mM の D_2O 溶液、 30°C

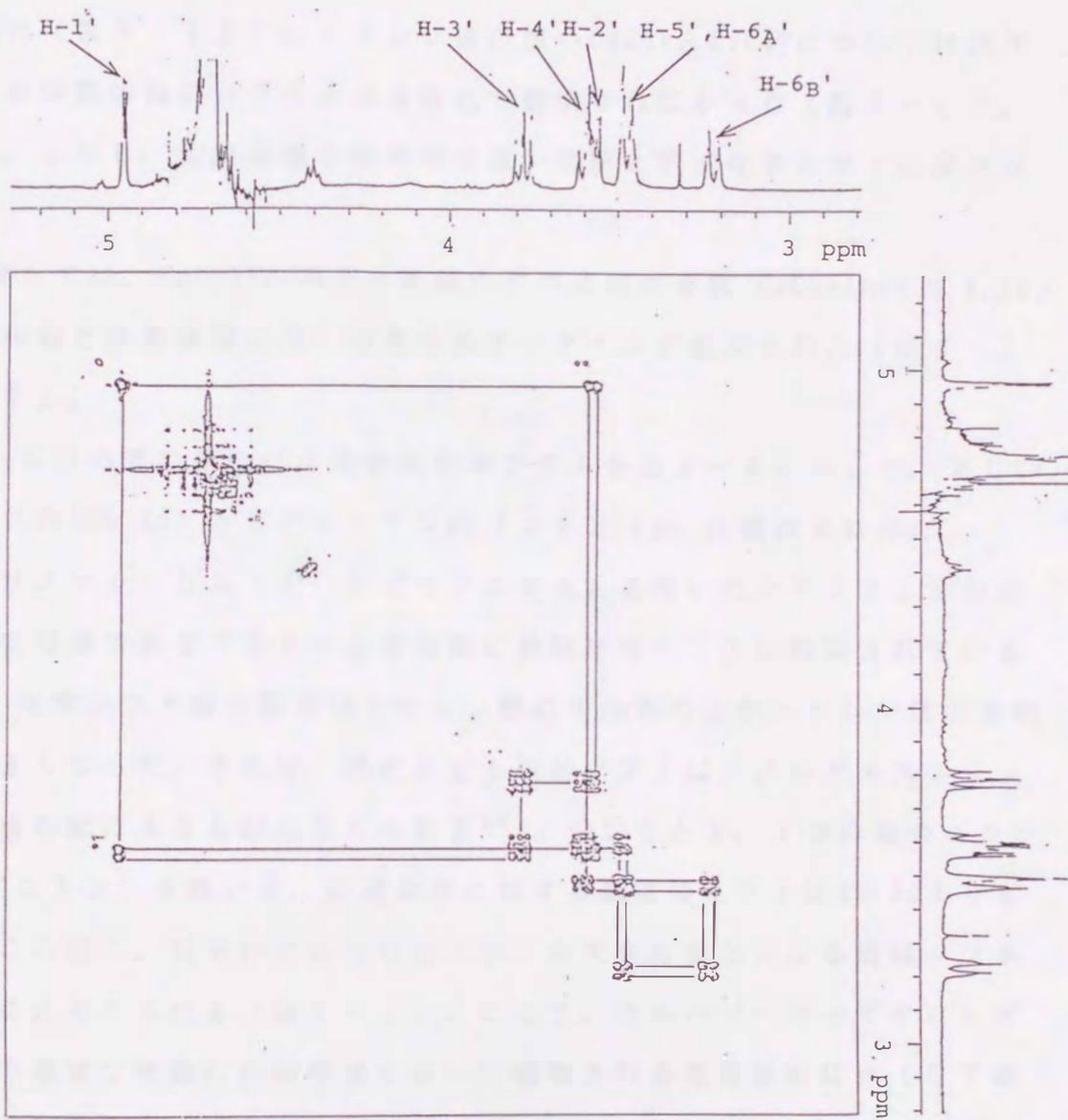


図 3 - 2 3 CzC12V- α -CD 系の CD 部分の COSY スペクトル
 [CzC12V] = 2 mM、[α -CD] = 2 mM、の D₂O 溶液、30°C

γ -CDの相互作用はメチレン鎖の減少とともに減少した。

β -CDに関しては、CzC8Vにおいて錯体種と非錯体種の速い交換を示すシグナルが観測された(図3-15)。メチレン鎖の短いCzC6VとCzC4Vについては錯体種のシグナルが非錯体種のシグナルから離れて観測されなかった(図3-16、図3-17)。しかし、非錯体種と錯体種の速い交換と示す化学シフトの変化は観測された。

γ -CDに関しては、CzC12Vの場合と同様にどの連結化合物 CzCnV($n=4, 6, 8, 10$)についても錯体種と非錯体種の速い交換を示すシグナルが観測された(図3-14~図3-17)。

CzC12Vと α -CDの間の錯化による誘起化学シフトを表3-3に示した。著しい低磁場シフト(約200 Hz)がビオローゲンのプロトン(g)に観測された。

ここで、ポリメチレンビス(1-ビピリジニウム)を用いたロタキサン型の場合では、本来は等価であるプロトンが非対称に分裂を行うことが観測されている²⁴⁾。そして、化学シフトの分裂幅はメチレン鎖の中心部の方がメチレン鎖の末端部分よりも大きくなった。それ故、錯化による誘起シフトはシクロデキストリンの空洞での電場勾配によるものと考えられる²⁵⁾。少なくとも、1つの場合(カルバゾールのbプロトン)を除いて、非錯体種に対する低磁場シフトは40 Hzよりも大きかった。この様に、明らかに新たな因子がこの大きな錯化による誘起シフトに起因していると考えられる(表3-3)。ここで、カルバゾール-ビオローゲン連結化合物の重要な特徴に非錯体種において観測される電荷移動錯体(CT錯体)がある(CzC12Vの場合: $\lambda_{max} = 420 \text{ nm}$; 図3-24)。CT錯体による吸収帯は α -CDまたは β -CDを添加すると完全に消失した。しかしながら、 γ -CDを加えても、CT錯体による吸収帯は残った。この γ -CDの特徴は3-6-2において議論する。

上記の α -CDまたは β -CDのスペクトル的挙動はスキーム2に示す連結化合物のコンホメーション変化すなわち非錯体種ではface-to-faceの構造をとっているが錯化すると伸びた構造を持つThrough-Ring CD錯体になることで説明できる。CzC12Vの芳香環プロトンの低磁場シフトと α -CDの高磁場シフトは錯化による近傍部位(カルバゾールやビオローゲン部位)の常磁性磁化率による異方性によっ

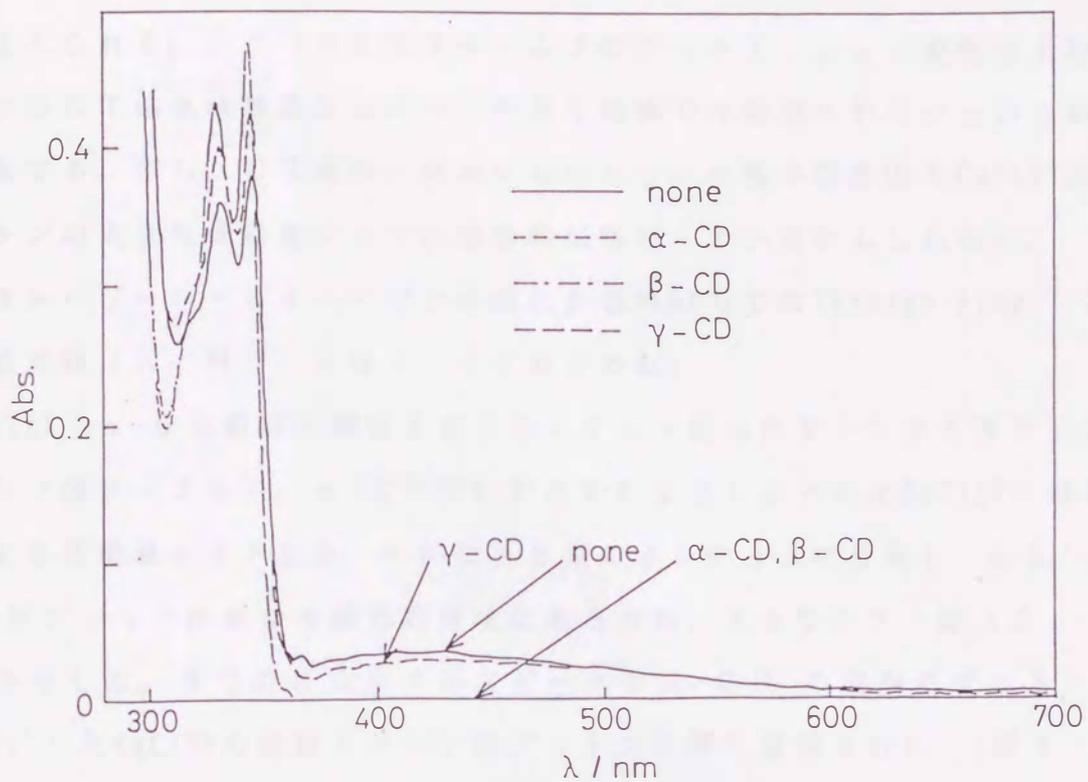


図 3 - 2 4 CzC₁₂V の C T 吸収帯に及ぼす C D の添加効果

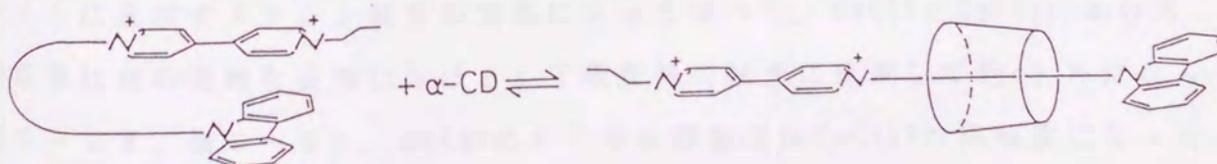
[CzC₁₂V] = 0.1 mM、[CD] = 2 mM の水溶液、室温

表 3 - 3 CzC₁₂V と α-CD の錯化反応における誘起化学シフト (Δν; Hz)

Proton Position	a	b	c	d	e	f	g	h
Δν; Hz	58	8	57	84	61	174	205	161

$$\Delta\nu = \nu_{\text{with } \alpha\text{-CD}} - \nu_{\text{without } \alpha\text{-CD}}$$

Scheme 2



て生じたと考えられる。ここで考えたスキーム2のコンホメーション変化は上記の非錯体種ではC T錯体は観測されるが、安定な錯体では観測されないという事実と良く一致する。但し、C T錯体に由来するいくつかの電子的要因もCzC12Vの芳香環プロトンの大きな低磁場シフトに部分的に寄与しているかもしれない。

ここで、カルバゾール-ピオローゲン連結化合物の30°CでのThrough-Ring C D錯体の錯生成定数 ($K; M^{-1}$) を表3-4にまとめた。

安定なCzC12V- α -C D錯体の構造をさらにメチレン鎖の化学シフトとNOEによって調べた(図3-25)。 α -C DのH-5'とH-6'よるシグナルはCzC12Vに錯化することにより高磁場シフトした。H-6'はA B型のカルテットに分裂し、H-6_a'とH-6_b'の2つダブルットは異なる磁気的環境にあるため、大きなシフト差($\Delta\delta = 102$ Hz)を示した。3つのNOEクロスピークが α -C Dの空洞内プロトン(H-5_a', H-6_b')とCzC12Vの連結メチレン鎖プロトンの間に観測された(図3-25(a))。さらに、NOE差スペクトルは α -C Dの空洞内プロトン(H-5_a', H-6_b')とCzC12Vの連結メチレン鎖プロトンの間に相互作用を示した(図3-25(b))。また、NOE差スペクトルはカルバゾール部位と α -C Dの外側との相互作用を示した。すなわち、分子間NOEがカルバゾールプロトン(a'とd')と α -C Dプロトン(H-6_b')の間に観測された(図3-26)。

全ての観測結果より、CzC12Vと α -C Dの錯体は図3-27のような構造(Through-Ring C D錯体)を形成している事がわかった。ここで、対称ゲスト分子の場合にもThrough-Ring C D錯体を形成するが、C Dの非対称性に誘起された2種類の錯体種のシグナルが観測される²⁴⁾。ここで、CzC12V- α -C D錯体の場合はただ1種類の錯体種のピークしか観測されない。従って、この場合はただ1種類の安定な錯体を形成し、一方向にゲスト分子を認識している事がわかった。

Through-Ring C D錯体の特徴を非錯体種でのC T吸収帯とピオローゲン部分の化学シフトに及ぼすメチレン鎖長の効果によって調べた。CzC6VとCzC8VにおけるC T吸収帯は他の連結化合物におけるC T吸収帯の強度に比較して約40%になった(図3-28、表3-5)。CzC4VのC T吸収帯強度はCzC12Vの同程度になった。しかしながら、メチレン鎖の短いCzC6VとCzC4Vは α -C Dを添加してもC T吸収帯は消失しなかった。

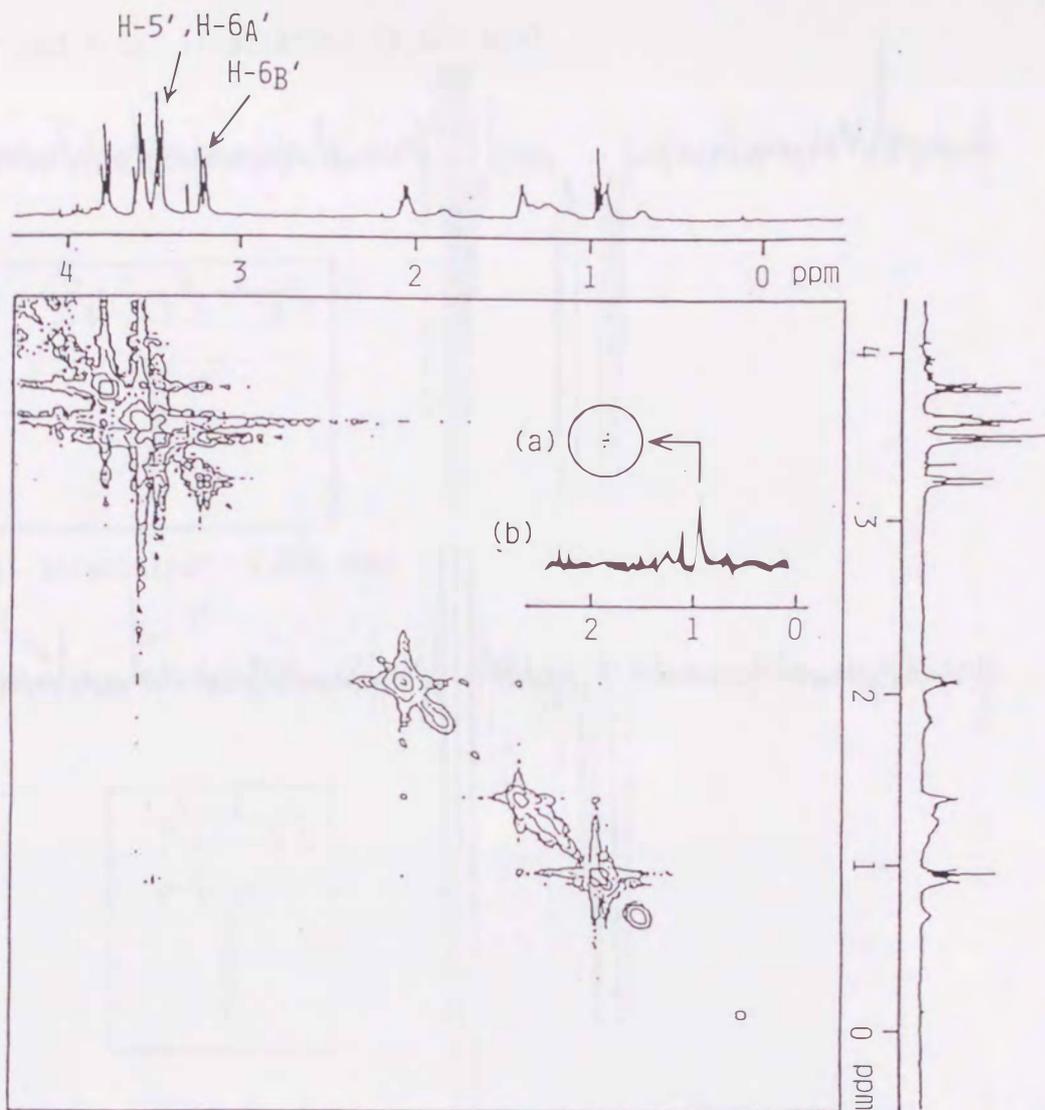


図 3 - 2 5 CzC12V- α -CD系のNOESYスペクトル

[CzC12V] = 1 mM、[α -CD] = 1 mM、のD₂O溶液、30℃

(a) CzC12Vにおける中央部分の連結メチレン鎖プロトンとCDプロトン(H-5'またはH-6'A)のNOEクロスピーク

(b) 3.502 ppm (H-5'とH-6'A)を照射した時のNOE差スペクトル

表 3 - 4 カルバゾール-ビオローゲン連結化合物の Through-Ring CD 錯体における30℃での錯生成定数 (K; M⁻¹)

	CzC8V	CzC10V	CzC12V
α -CD	2.0×10^3	1.9×10^4	4.9×10^4
β -CD	—	1.4×10^4	1.5×10^4

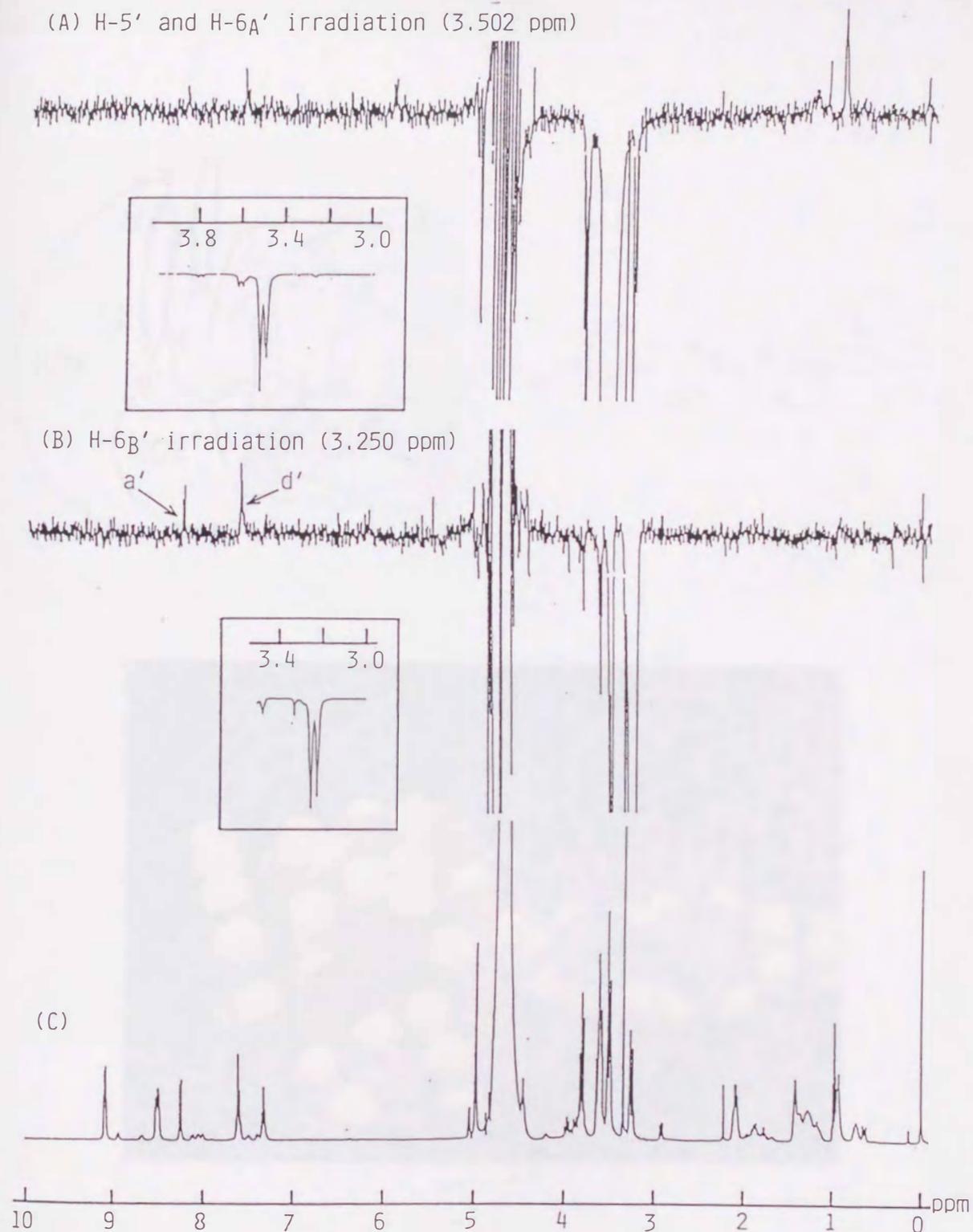


図 3 - 2 6 CzC12V - α - CD 系の NOE 差スペクトル

[CzC12V] = 1 mM、[α - CD] = 1 mM の D₂O 溶液、30°C

(A) 3.502 ppm (H-5' と H-6_A') を照射した時の NOE 差スペクトル

(B) 3.250 ppm (H-6_B') を照射した時の NOE 差スペクトル

(C) 参照として通常の ¹H-NMR スペクトル

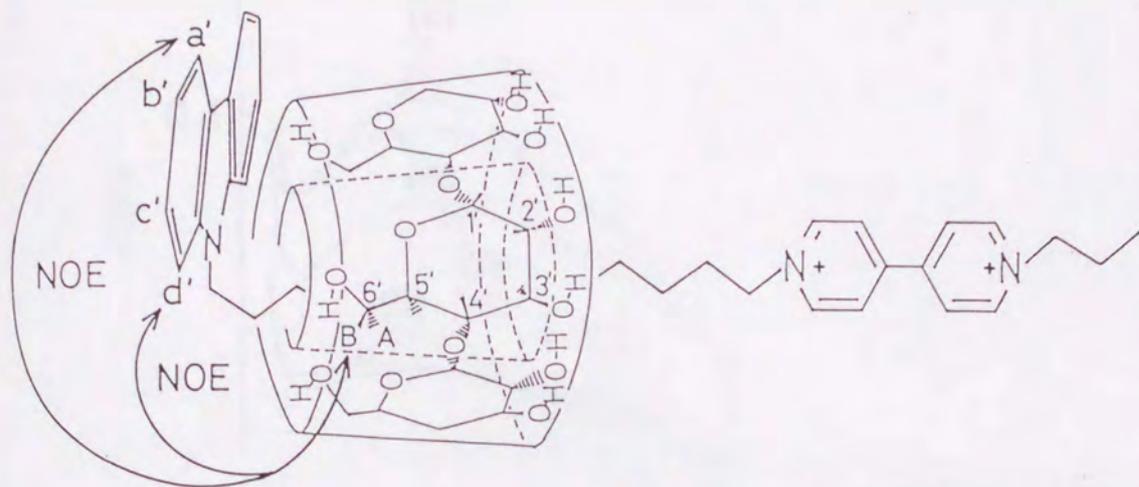


図 3 - 2 7 C_2 $C_{12}V$ - α -CD 錯体の推定構造とその CPK モデル

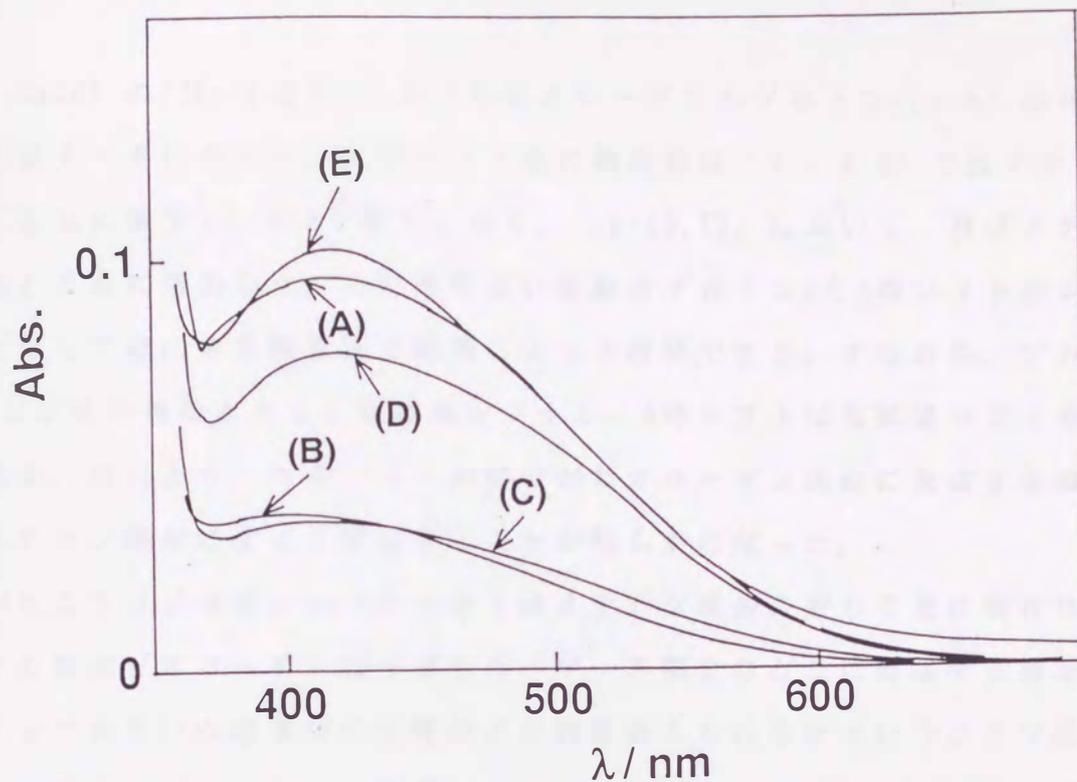


図 3 - 2 8 連結化合物の C T 吸収帯に及ぼすメチレン鎖長の効果
 $[\text{CzC}_n\text{V} (n=4\sim 12)] = 0.4 \text{ mM}$ の水溶液、 30°C
 (A) CzC_4V 、(B) CzC_6V 、(C) CzC_8V 、(D) CzC_{10}V 、(E)
 CzC_{12}V

表 3 - 5 C T 吸収帯の吸光度に及ぼすメチレン鎖長の効果 ($\lambda = 420 \text{ nm}$)

	CzC_4V	CzC_6V	CzC_8V	CzC_{10}V	CzC_{12}V
Abs.	0.096	0.037	0.036	0.077	0.103

表 3 - 6 e と h プロトンの化学シフトの差 ($\Delta \delta$; Hz) に及ぼすメチレン鎖長の効果

	CzC_4V	CzC_6V	CzC_8V	CzC_{10}V	CzC_{12}V
$\Delta \delta$; Hz	-261	-139	7	80	107

$$\Delta \delta = \delta_h - \delta_e$$

ここで、 C_2C_nV の ^1H-NMR におけるビオローゲンのプロトン (e, h) の化学シフト差を表 3-6 に示した。化学シフト差の絶対値は ($n = 4, 6$) ではメチレン鎖の増加とともに減少し、 $n=8$ で最小になり、($n=10, 12$) において、再びメチレン鎖の増加とともに増加した。この興味深い挙動はプロトン e と h のシフトがメチレン鎖長に対して逆に依存性を示す結果によって説明できる。すなわち、プロトン e はメチレン鎖の増加とともに高磁場シフトし、h のシフトは低磁場シフトを示すためである。以上より、カルバゾール部位がビオローゲン部位に及ぼす常磁性の効果がメチレン鎖長によって変化することが明らかになった。

先に述べたようにプロトン e と h のシフトはメチレン鎖長に対して逆に依存性を示した。この事はビオローゲン部分がカルバゾール部分のどこに位置する確率が高いかによってお互いの環電流の影響がどの程度あらわれるかということによって説明できる。言い替えれば、メチレン鎖長によって bent form と extended form の分布が異なるとも考えられる。

ここで、安定な錯体ではメチレン鎖 ($n=8, 10, 12$; 図 3-14 ~ 図 3-16) に関係なく約 9.1 ppm に e' と h' のプロトンが常に観測された。CT 吸収帯と化学シフト差に及ぼすメチレン鎖長効果は bent form と extended form コンホマーの間のコンホメーション平衡の変化に依存していると考えられる。

face-to-face 相互作用はメチレン鎖の短い ($n=4$) や長い ($n=10, 12$) で好まれ、中間 ($n=6, 8$) で好まれないと考えられる。Through-Ring CD 錯体形成によって face-to-face 相互作用を抑制することは明らかである。

3-3-3 錯化と解離過程の熱力学パラメーター

$C_2C_{12}V-\beta-CD$ 系において ^1H-NMR シグナルの形に及ぼす温度効果を観測した (図 3-29)。

ここで、コアレッセンス温度 (T_c) からの交換過程の活性化エネルギー (ΔG^\ddagger_c) は (3-1) 式の様にして求まる。²⁶⁾

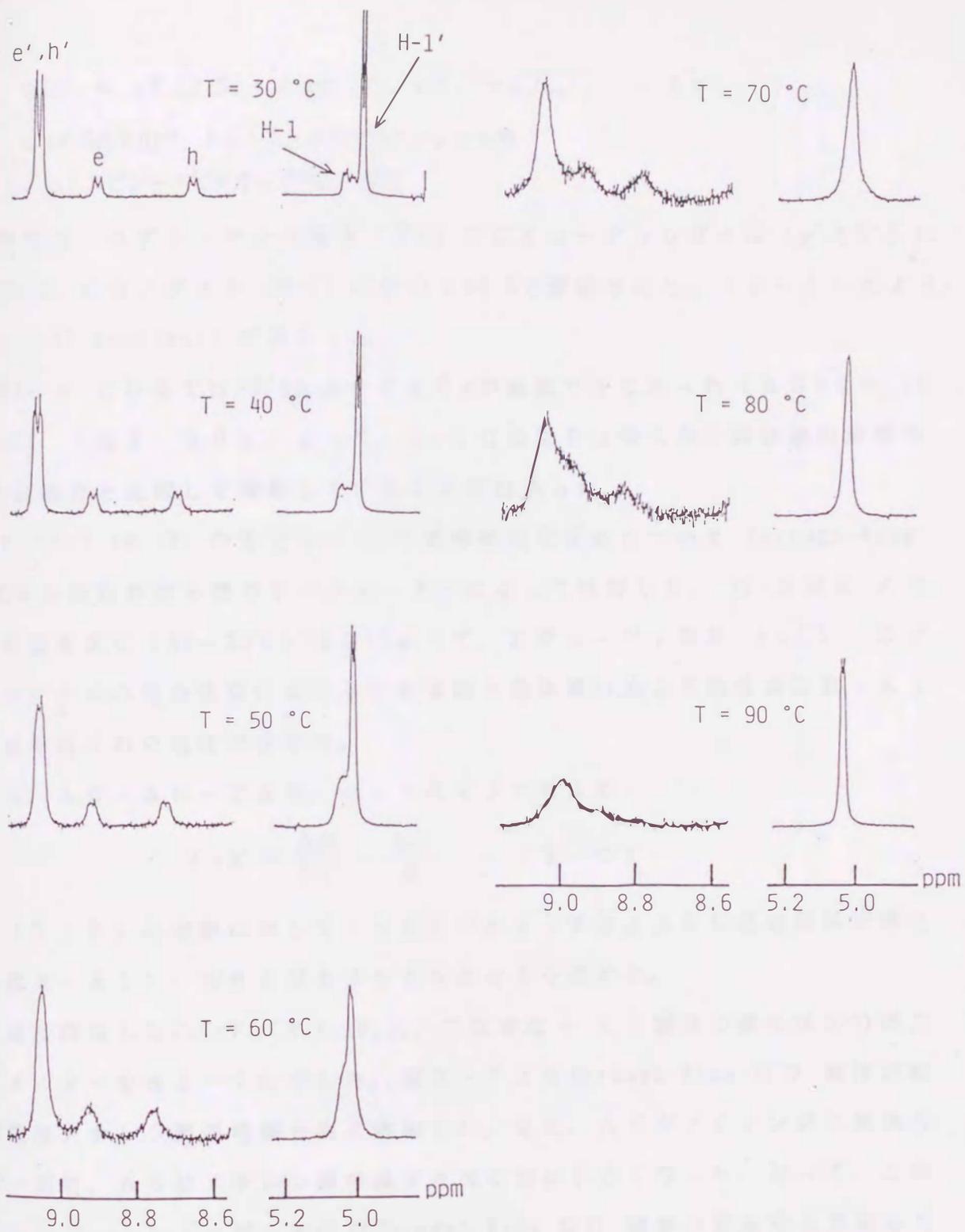


図 3 - 2 9 CzC12V-β-CD 系のビオローゲンプロトン (e, h) と H-1 プロトンシグナルの線形に及ぼす温度効果
 [CzC12V] = 1 mM、[α-CD] = 1 mM の D₂O 溶液

$$\Delta G^\ddagger_c = aT_c [9.972 + \log (T_c / \sqrt{\delta\nu^2 + 6J_{AB}^2})] \quad - (3-1)$$

$a = 4.575 \times 10^{-3}$ 、 $\delta\nu$: AとBのプロトンシフト差、

J_{AB} : スピン-スピンカップリング定数

この系では、コアレッセンス温度 (T_c) がビオローゲンシグナル (e' と h') において 70°C 、CDシグナル ($H-1$) において 50°C で観測された。(3-1)式より、 $\Delta G^\ddagger_c = 17 \text{ kcal/mol}$ が求まった。

CzC12V- α -CD系では 90°C においても T_c が観測できなかった ($\Delta G^\ddagger_c > 19 \text{ kcal/mol}$) (図3-30)。よって、 α -CDの場合は明らかに錯体種の解離を β -CDの場合と比較して抑制していることがわかった。

CzCnV ($n=8, 10, 12$) の安定な α -CD錯体の錯化反応について Through-Ring CD錯体の動的特徴を熱力学パラメーターによって検討した。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの温度変化 ($30 \sim 90^\circ\text{C}$) 測定によって、ビオローゲン部位 (e と h) のプロトンシグナルの積分強度における非錯体種と錯体種の比より錯生成定数 (K ; M^{-1}) をそれぞれの温度で求めた。

ここで、 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 、 $\Delta G = RT \ln K$ より

$$\ln K = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad - (3-2)$$

温度 (T ; K) の逆数に対して $\ln K$ をプロットすると良好な直線関係が得られた (図3-31)。切片と傾きより ΔH と ΔS を求めた。

この様に評価した CzCnV ($n=8, 10, 12$) の安定な α -CD錯体の錯化反応の熱力学パラメーターを表3-7に示した。表3-7より Through-Ring CD錯体の錯生成定数はメチレン鎖の増加と共に増加した。また、 ΔH がメチレン鎖に関係なくほぼ一定で、 ΔS はメチレン鎖の減少と共に負に小さくなった。従って、この場合において、エントロピー変化が Through-Ring CD錯体の安定性を支配していることがわかった。

錯化反応の活性化エネルギーを α -CDを添加した時のCT吸収帯 ($\lambda = 420 \text{ nm}$) の消失速度より求めた。

混合した時に CzCnV ($n=8, 10, 12$) (0.4 mM)、 α -CD (4 mM) の水溶液になるように CzCnV 及び α -CD の溶液を調整した。それぞれの溶液を恒温にした後に両者を即

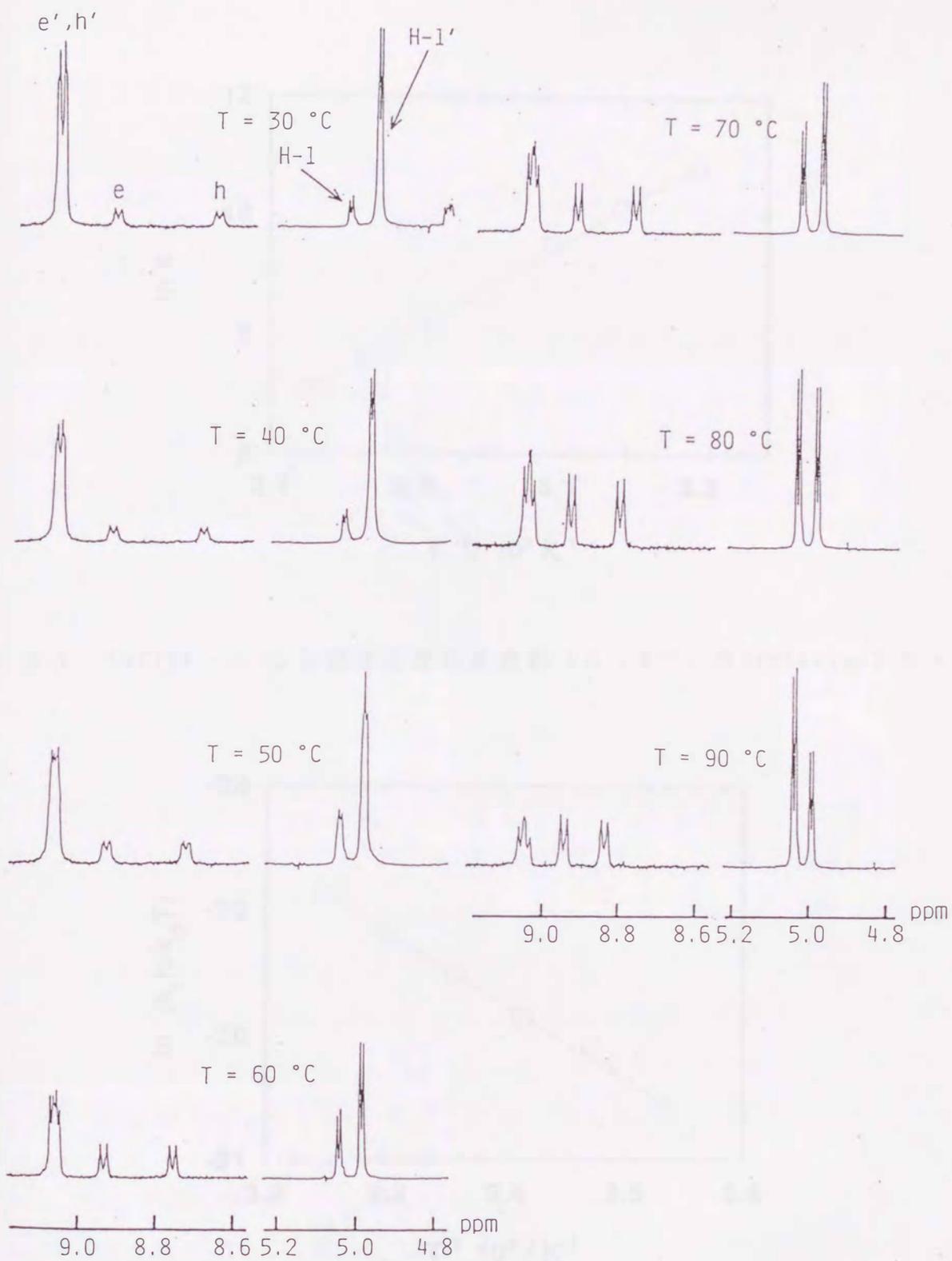


図 3 - 3 0 CzC12V - α - CD 系のビオローゲンプロトン (e, h) と H-1 プロトンシグナルの線形に及ぼす温度効果
 [CzC12V] = 1 mM、[α -CD] = 1 mM の D₂O 溶液

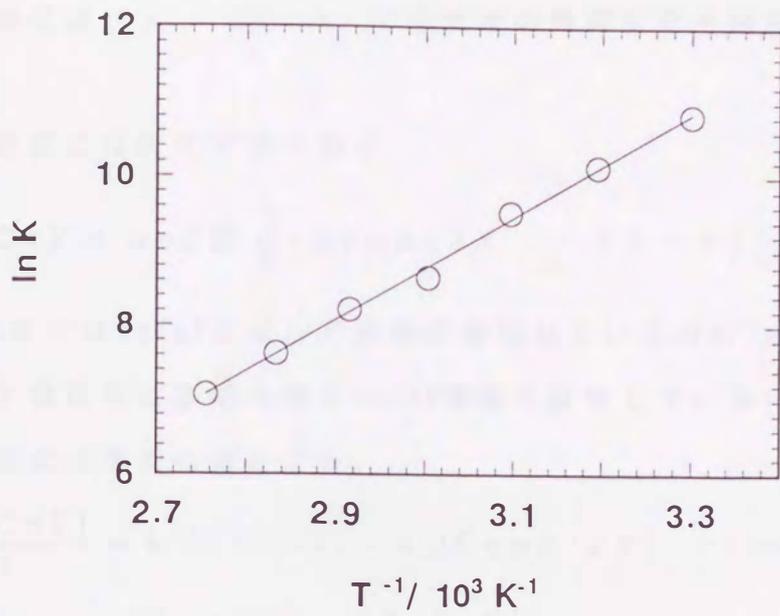
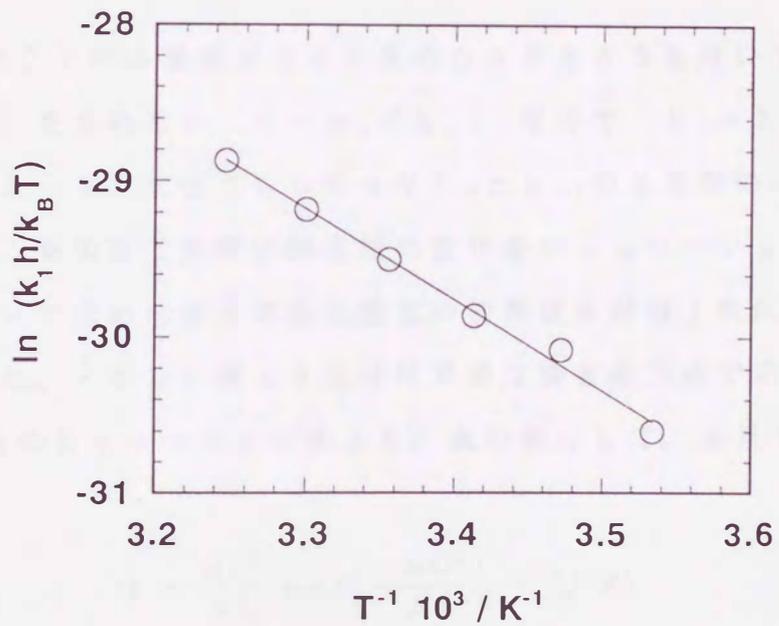


図 3 - 3 1 $\text{CzCl}_2\text{V} - \alpha - \text{C D}$ 錯体の錯生成定数 ($K ; \text{M}^{-1}$) の Arrhenius プロット



■ 3 - 3 2 $\text{CzCl}_2\text{V} - \alpha - \text{C D}$ 錯体の錯生成速度 ($k_1 ; \text{s}^{-1}$) の Eyring プロット

座に混合し、C T 吸収帯 ($\lambda = 420 \text{ nm}$) の吸光度の時間変化を測定した。解析は次の様に行った。

ここで、C D 錯化反応は次式で表される。



ここで、本実験条件ではCzCnVに対して過剰に添加しているの $k_1' = k_{-1} [\alpha-CD]$ に近似できる。C T 吸収帯は非錯体種のCzCnV濃度を反映しているので同一視すると、C T 吸収帯の変化は次式に対応する。

$$-\frac{d[CzCnV]}{dt} = k_1'[CzCnV] - k_{-1}[Complex] \quad - (3-4)$$

$$[Complex] = [CzCnV]_0 - [CzCnV]$$

従って、

$$[CzCnV] = \frac{k_1'}{k_1' + k_{-1}} [CzCnV]_0 \exp\{-(k_1' + k_{-1})t\} + \frac{k_1'}{k_1' + k_{-1}} [CzCnV]_0 \quad - (3-5)$$

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルの温度変化より求めた ΔH と ΔS を用いて、測定温度での錯生成定数 (K) を求めると、 $K = k_1 / k_{-1}$ なので $k_1 = K \cdot k_{-1}$ が導かれる。従って、(3-5) 式は $[CzCnV]_0$ と k_{-1} の2変数の式になる。従って、非線形の最小二乗法にて実際の吸光度の変化をシミュレーションした。

シミュレーションで求めた値と単純に測定の初期値を疑似1次反応式として解析した値は一致した。メチレン鎖12以外は単純な後者の方法で求めた。

算出した k_1 を次の Eyring の式より、次の様にして、 ΔH^\ddagger 、 ΔS^\ddagger を求めた。

$$k_1 = \frac{k_B T}{h C_0} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad - (3-6)$$

ここで、 k_B : ボルツマン定数、 h : プランク定数、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 C_0 : 透過係数=1

ここで、 $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$ と (3-6) 式より (3-7) 式が成り立つ。

$$\ln \frac{k_1 h}{k_B T} = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad - (3-7)$$

C T 吸収帯の消失速度の測定を7つの温度 ($10 \sim 45^\circ\text{C}$) で行い、温度 (T ; K)

の逆数に対して $\ln \frac{k_1 h}{k_B T}$ をプロットすると良好な直線関係が得られた (図 3-32)。切片と傾きより $\Delta H \ddagger$ 、 $\Delta S \ddagger$ を求めて表 3-7 に示した。表 3-7 の結果より Through-Ring CD 錯体の錯化反応は図 3-33 の様に起こっていることがわかった。どの場合についても解離過程の活性化エネルギー ($\Delta G \ddagger_{\text{decom}}$) は 22 kcal/mol より大きいことがわかった。この値は図 3-29 において議論した α -CD の Through-Ring CD 錯体において 90°C でも Tc が観測できなかった結果 ($\Delta G \ddagger_c > 19 \text{ kcal/mol}$) と良く一致した。

算出された $\text{C}_2\text{C}_n\text{V}$ ($n=8, 10, 12$) の $\Delta H \ddagger$ を $\Delta S \ddagger$ に対してプロットすると良好な直線関係が得られた (図 3-34)。すなわち、次式が成り立つことである。

$$\Delta H \ddagger = \Delta H \ddagger_0 + \beta \Delta S \ddagger - (3-8)$$

(3-8) 式の関係が成り立つ時、等速関係則 (isokinetic relationship) が成立すると言う。また、 β は等速温度 (isokinetic temperature) といい、反応や平衡の種類や条件によって決まる温度の次元を持つ定数である。等速関係則が成り立つ場合、同じ反応機構によって反応が起こっていることがわかる²⁷⁾。従って、 $\text{C}_2\text{C}_n\text{V}$ ($n=8, 10, 12$) の α -CD の錯化反応はメチレン鎖に関係なく同じであることがわかった。ここで、この関係が成り立つ時は反応機構において溶媒が重要な役割を果たしていることが多いことが知られている²⁷⁾。よって、この錯化反応において溶媒である水分子が重要な役割を果たしていると考えられる。図 3-34 より求められた β は 295 K であった。従って、303 K は等速温度に近いので、表 3-7 においてメチレン鎖に関係なく、303 K における $\Delta G \ddagger$ の値がほぼ一致することになる。

$\text{C}_2\text{C}_{12}\text{V}$ の β -CD 錯体の場合、 β -CD の 1-位のプロトンによる 3 種のシグナルが 5 ppm 付近に観測された (図 3-29)。3 種のシグナルは低磁場から非錯体種 (H-1)、副錯体種、そして主錯体種 (H-1') に帰属される。副錯体種は β -CD 環の配向によるもう一つの 1:1 錯体の立体異性体に帰属される。副錯体種の寄与は 30°C において 7% であり、温度の上昇とともに減少した。コアレセンス温度 (70°C) での線形解析²⁶⁾ を CD の 1 位のプロトン (H-1 と H-1') で行った。線形シミュレーションの結果、錯化と解離の活性化エネルギーはそれぞれ 11.6 kcal/

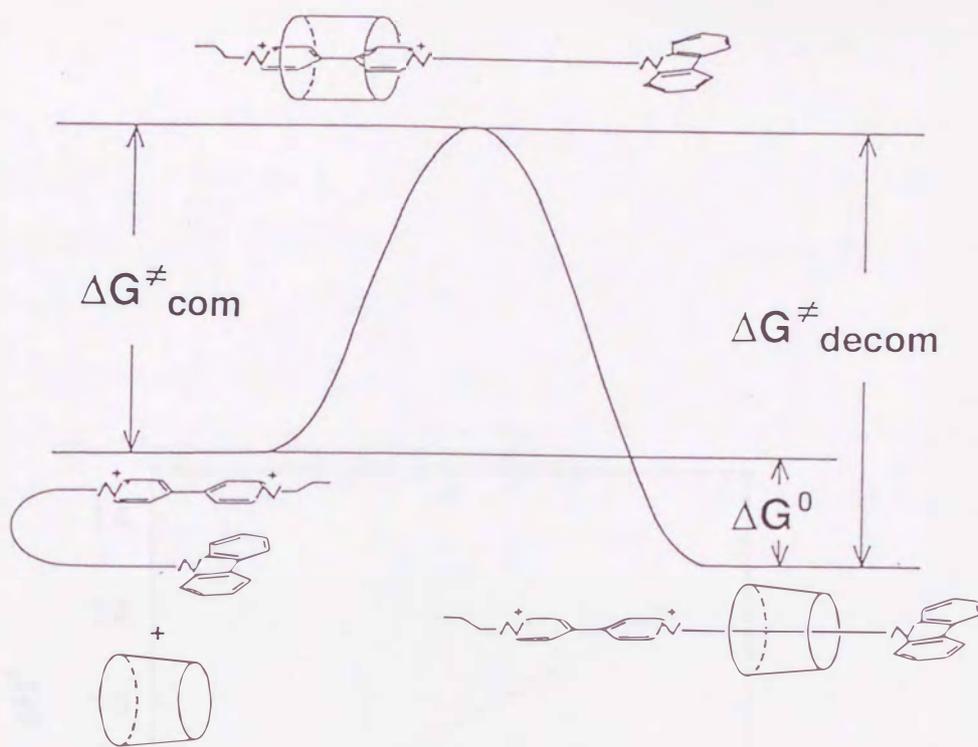


図 3 - 3 3 Through-Ring CD 錯体における錯化反応と解離反応過程の反応座標の模式図

表 3 - 7 カルバゾール-ビオローゲン連結化合物 (CzCnV:n=8,10,12) と α -CD の錯化反応における熱力学パラメーターに及ぼすメチレン鎖長の効果

	ΔG^a	ΔH^b	ΔS^c
CzC ₈ V	-4.6 ± 0.1	-13.0 ± 0.5	-27.4 ± 1.6
CzC ₁₀ V	-5.8 ± 0.1	-13.0 ± 0.4	-23.2 ± 1.1
CzC ₁₂ V	-6.5 ± 0.1	-13.5 ± 0.3	-23.0 ± 1.0

	$\Delta G^{\ddagger a}$	$\Delta H^{\ddagger b}$	$\Delta S^{\ddagger c}$
CzC ₈ V	18.0 ± 0.1	7.1 ± 0.5	-36.1 ± 3.0
CzC ₁₀ V	18.0 ± 0.2	8.4 ± 0.2	-31.8 ± 2.0
CzC ₁₂ V	17.6 ± 0.1	11.9 ± 0.3	-19.0 ± 2.0

a; kcal/mol (303K), b; kcal/mol, c; cal/mol·K

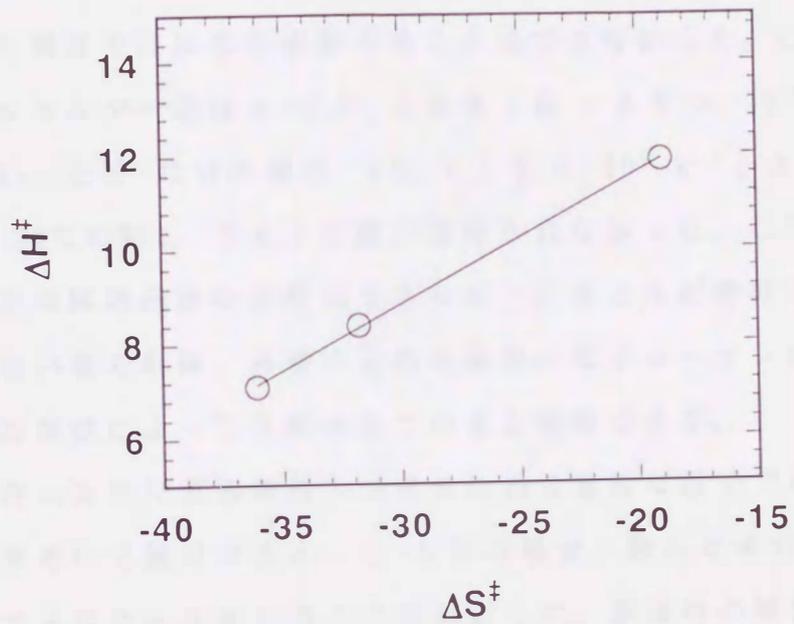


図 3 - 3 4 $CzCnV$ ($n=8, 10, 12$) - α -CD 錯体の Through-Ring CD 錯体における錯化反応での $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ プロット

mol と 17.2 kcal/mol という値が求まった。ここで、錯化と解離過程のエネルギー差 (-5.6 kcal/mol) はビオローゲンプロトン (e, h) のシグナルの積分強度を用いて求めた錯生成定数 ($K = 3.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$) より評価した錯化の自由エネルギー差 (-5.6 kcal/mol) と良く一致した。

β -CD 錯体における錯化の活性化エネルギーは α -CD に比較して著しく小さくなった。結果として、錯生成の反応速度が速いため、吸収スペクトルによる CT 吸収の消失測定では反応を追跡することはできなかった。CzC12V の錯化の生成定数と自由エネルギー差は α -CD の場合 ($K = 4.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ と $\Delta G = -6.5 \text{ kcal/mol}$) と β -CD の場合 ($K = 1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ と $\Delta G = -5.8 \text{ kcal/mol}$) (但し、30°C の時) で大きな違いは得られなかった。この事は錯生成の自由エネルギー差は解離過程の活性化エネルギーにほとんど寄与していない事が明らかになった。言い替えれば、解離の活性化過程はビオローゲン部位が CD の空洞を貫通する時の障壁によって支配されていると理解できる。

CD の空洞の大きさは貫通障壁の速度を決める重要な因子であると考えられる。CPK モデルを用いて検討すると、 α -CD の場合、裸のビオローゲンでさえ CD にいくつかの大きな歪みを生じることがわかった。貫通時の障壁にとって、ビオローゲン部位の脱溶媒和は必要不可欠である。

この考えは $\Delta H \ddagger$ 、 $\Delta S \ddagger$ の間に等速関係則が成立する事 (図 3-34) と貫通時の脱溶媒和が錯化反応に重要な役割を果たしている事と一致する。

これに対して、 β -CD の場合は裸のビオローゲン部位の貫通時に CD に歪みが必要ではない。大きな解離の活性化エネルギー ($\Delta G \ddagger = 17 \text{ kcal/mol}$; 70°C) において脱溶媒和が活性化エネルギーの重要な部分であると示している。

γ -CD の場合においては、空洞の大きさ (8.5 Å) が広いので、溶媒和したビオローゲン部位が γ -CD の空洞に容易に出入りできることが期待される。この事は γ -CD 系においては錯体種のシグナルが非錯体種から離れて観測されないことと一致する。

ここで、CzC12V の CT 吸収帯が γ -CD を添加してもあまり影響しなかったこと呼び起こしてみよう。この現象はカルバゾールとビオローゲン部位が一緒に同じ γ -CD の空洞に包接していると考えられることができる。

ここで、大きな γ -CDの空洞に同時に2つの発色団が包接される例は幾つか報告されている²⁸⁾。この中で、電子供与体としてナフタレン部位と電子受容体としてポリニトロベンゼンの時、CT吸収帯が同じ γ -CDの空洞に包接することによって観測されることがただ一例報告されている²⁹⁾。

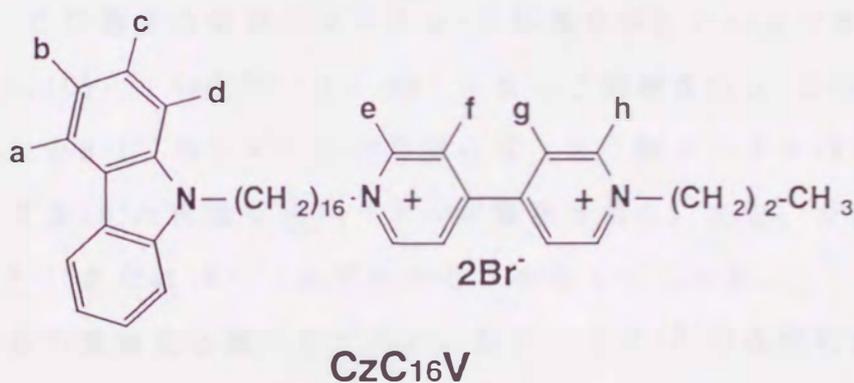
上記の考えすなわちカルバゾールとビオローゲン部位と一緒に同じ γ -CDの空洞に包接し、CT錯体を形成しているという考えは、3-6-2での円偏光二色性の測定において、 γ -CDを添加するとCT錯体帯の領域に負のコットンを示す円偏光二色性ピークが観測されることにより支持される。これについては3-6-2で詳しく述べる。

以上述べてきた3種類のCDによる包接挙動の相違は空洞の大きさの違いによるものである。CPKモデルで考えると α -、 β -CDでは芳香族部分からのCDのメチレン鎖への錯化は不可能である。それ故、CDはビオローゲン部分からメチレン鎖へ錯化する。 α -CDの場合、CDがビオローゲン部分を貫通する時にCDに大きな歪みを生じる。これに対して、 β -CDの場合は歪みが必要ではない。従って、この歪み効果 (strain effect) がこの二つの ΔG_{\ddagger} の違いの原因と考えられる。 γ -CDの場合では芳香部分、ビオローゲン部分からのメチレン鎖への錯化は可能である。従って、Through-Ring CD錯体を形成しないと考えられる。

3-4 カルバゾール-ピオローゲン連結化合物を用いた Through-Ring シクロ
デキストリン 1:2 錯体

3-4-1 メチレン鎖をスペーサーに持つカルバゾール-ピオローゲン連結化
合物を用いた Through-Ring シクロデキストリン 1:2 錯体³⁰⁾

メチレン鎖 8 ~ 12 までの D-A 連結化合物は連結メチレン鎖に α -または β -
CD を 1 個包接することが $^1\text{H-NMR}$ の詳細な検討より明らかになった。さらに
メチレン鎖を延ばすと複数個の CD が包接されることが期待できる。そこで、メ
チレン鎖長を 16 にしたカルバゾール-ピオローゲン連結化合物 (CzC16V) につ
いて $^1\text{H-NMR}$ を測定し、錯体の構造を明らかにした。



(実験方法)

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ 測定装置を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した。但
し、DSS を D_2O に溶解した溶液をキャピラリーに入れ、これを封じサンプル管に
同封し外部基準とした。 α -CD 錯体の化学量論を検討する時は CzC16V がミセルを
形成しない濃度 (0.1 mM) で測定を行った。2D-NMR 及び NOE 差スペクトルを測定す
る時はシグナルの S/N 比を上げるために CzC16V (1 mM) で行った。但し、 α -
CD を (2 mM) 以上添加しているため、この条件では CzC16V はミセルを形成しな
かった。

(結果及び考察)

3-4-1-1 CzC16V と α -CD の 1:2 錯体の立体選択的形成

CzC16Vの非錯体種と錯体種のプロトンの帰属はメチレン鎖長の短い (CzCnV: n=4, 6, 8, 10, 12)) と同様に 2DCOSY、2DNOSEY、NOE差スペクトルで行った。

α -CDをCzC16VのD2O溶液に添加すると、 α -CDと芳香環部分の化学シフト領域に非錯体種から離れて明らかに錯体種のシグナルが観測された。CD部分のシグナルはCzCnV (n=8~12) の場合 (3-3参照) と比較して複雑になった (図3-35)。CzC16V (1 mM) に対して過剰量の α -CD (10 mM) を添加すると、芳香族プロトンは一種類のシグナルパターンになった (図3-35(B))。

そこで、もっともシンプルなシグナルである 5 ppm付近の α -CDの一位のプロトンに注目し、 α -CDの添加濃度を変化させて行った (図3-36)。H-1''/H-1'の比は α -CD濃度の増加に伴って α -CD濃度が0.4 mMまで増加した (図3-36(A)、(B)、(C))。CzC16V (0.1 mM) に対して過剰量の α -CD (2 mM) を添加すると、H-1'とH-1''のシグナルは等価になった (図3-36(D))。この条件下では図3-35(B)と同様なスペクトルが観測された。また、カルバゾールプロトン (a'') はH-1'または、H-1''シグナルの3分の1になった。

ここで、錯体の量論比を調べるために、図3-35(B)の条件において芳香族部分とCDのH-1についてそれぞれの積分強度を詳細に検討した (図3-37)。この条件における α -CDのH-1プロトンと芳香族プロトンの各プロトンの積分比は e'' + h'' : f'' + g'' : a'' : c'' + d'' : b'' : H-1 : H-1' : H-1'' = 4 : 4 : 2 : 4 : 2 : 48 : 6 : 6 になった。従って、錯体種であるCzC16Vが1 mMと、非錯体種である α -CDが8 mMと、錯体種である2種の α -CD' (1 mM) と α -CD'' (1 mM) が存在することがわかった。

もし、これらの錯体種 (H-1' と H-1'') をそれぞれCDの向きの違いによる2種類の1:1錯体と仮定すると (図3-38(A))、錯体種であるCzC16Vが2 mM存在する事になる。また、この条件ではa''とH-1' またはH-1''プロトン強度比が2:3になるはずである。ここで、連結化合物は1 mMしか存在しないし、a''とH-1' またはH-1''のプロトン強度比が1:3なので、この考え方は矛盾する。

次に、1 : 2錯体が存在すると考える場合 (図3-38(B))、錯体種である

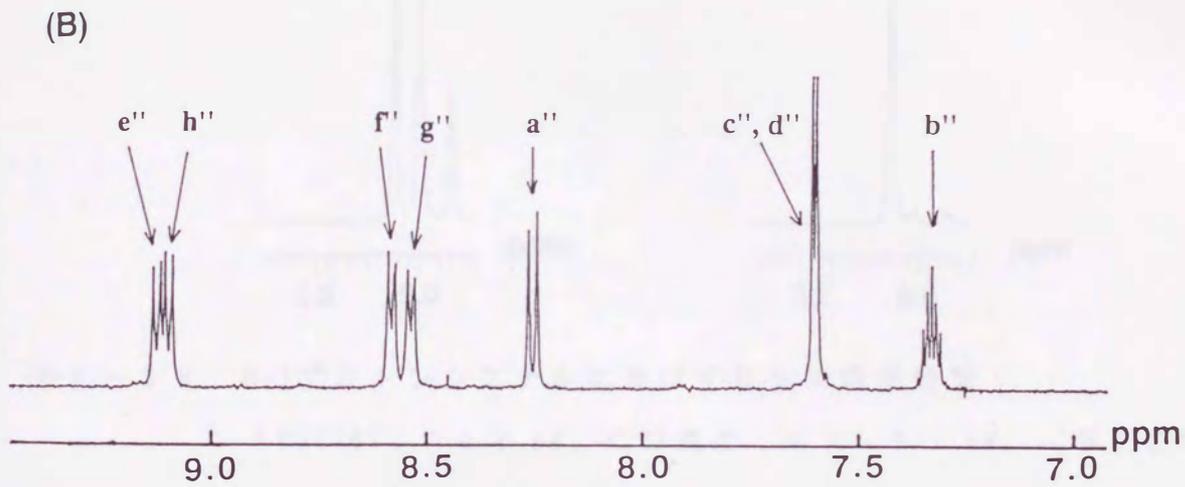
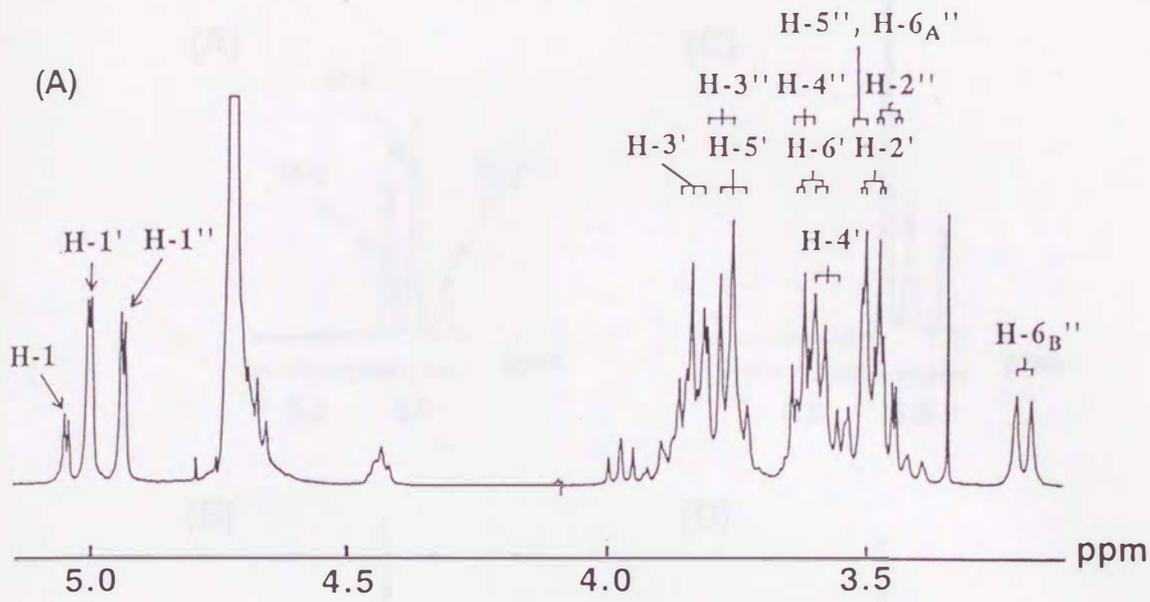


図 3 - 3 5 CzC16V - α - CD 系での $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるプロトンシグナルの帰属 : 30 $^{\circ}\text{C}$
 (A) CD 部分 : [CzC16V] = 1 mM、[α -CD] = 2 mM の D_2O 溶液、(B) 芳香族部分 : [CzC16V] = 1 mM、[α -CD] = 10 mM の D_2O 溶液
 フリー種 : (H-1)、錯体種 : (H-1' ~ H-6') 及び (H-1' ~ H-6' と a'' ~ h'')

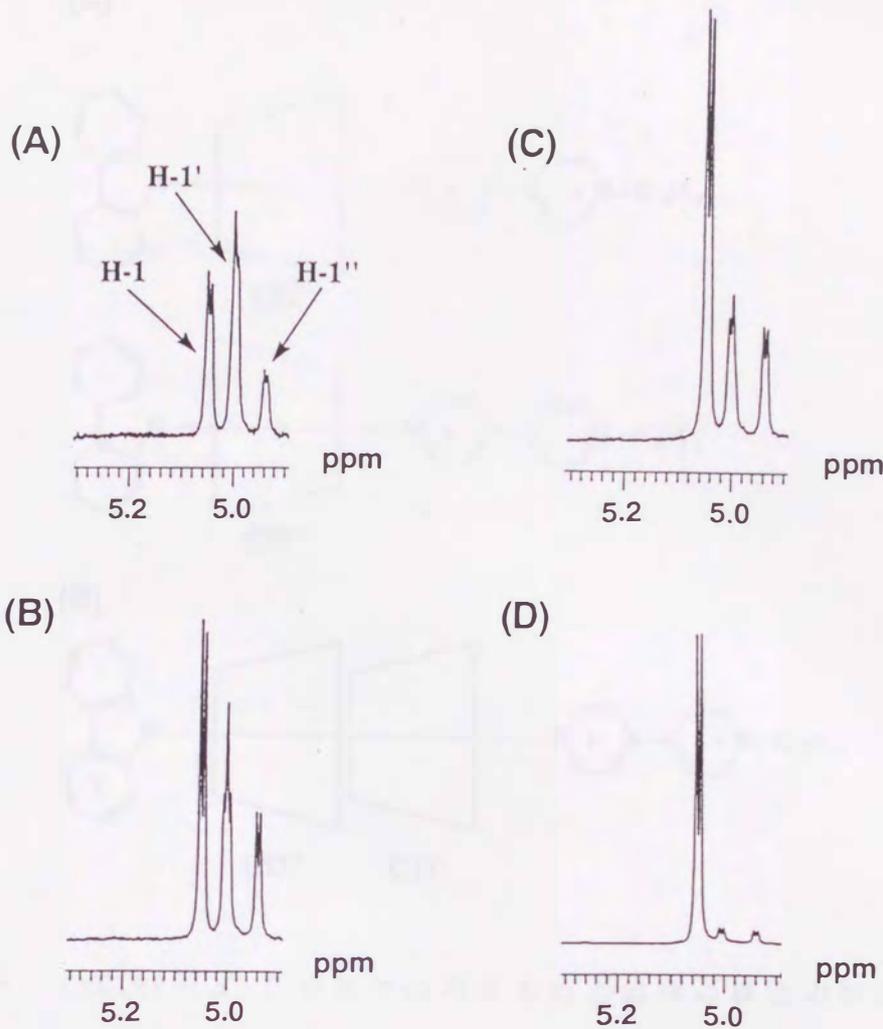


図 3 - 3 6 H-1プロトンシグナルに及ぼすCDの濃度効果
 $[CzC16V] = 0.1 \text{ mM}$ 、CD濃度：(A) 0.1 mM、(B) 0.2 mM、
 (C) 0.4 mM、(D) 2 mMの D_2O 溶液、 $30^\circ C$

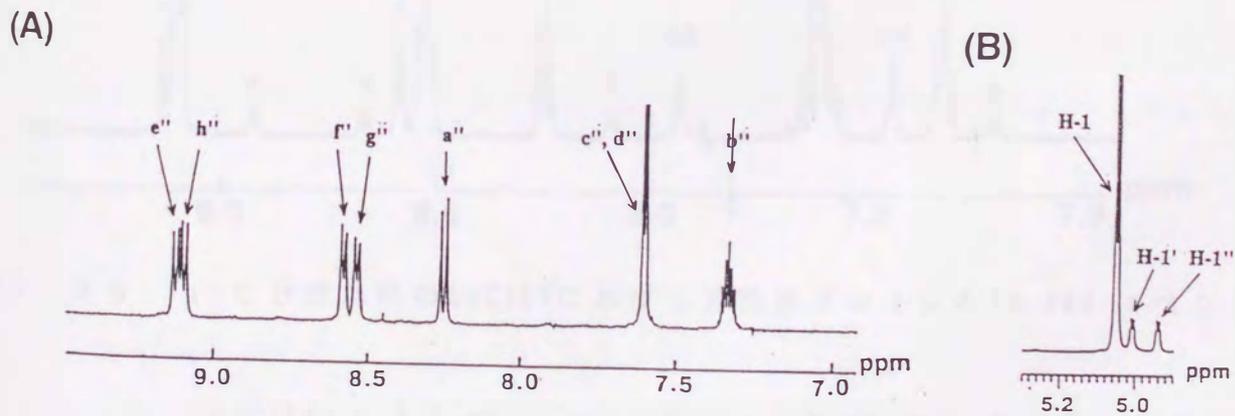
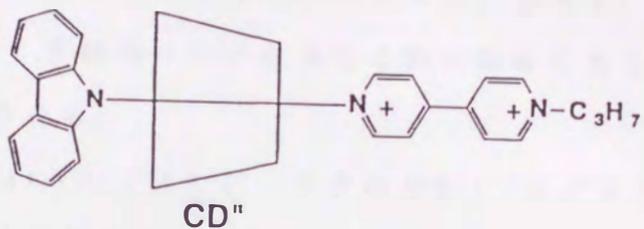
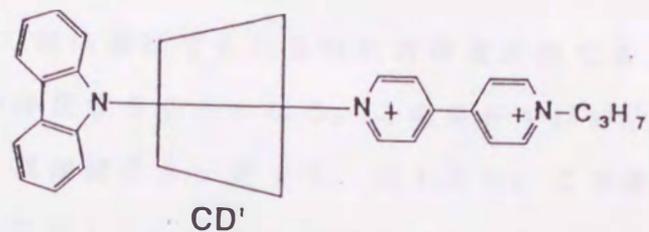


図 3 - 3 7 CzC16V- α -CD系での 1H -NMR スペクトル
 $[CzC16V] = 1 \text{ mM}$ 、 $[\alpha\text{-CD}] = 10 \text{ mM}$ の D_2O 溶液、 $30^\circ C$
 (A) 芳香族プロトン部分、(B) α -CDのH-1プロトン部分

(A)



(B)

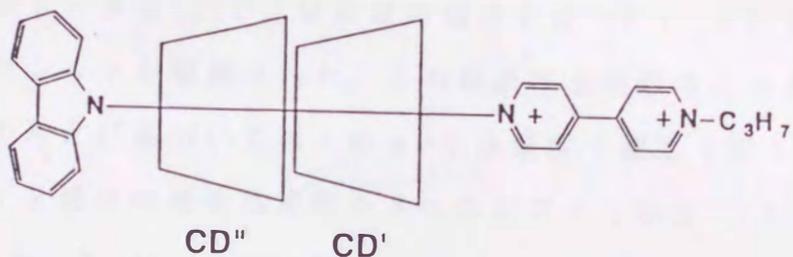


図 3 - 3 8 CzC16V- α -CD系での考えられる錯体の構造の模式図

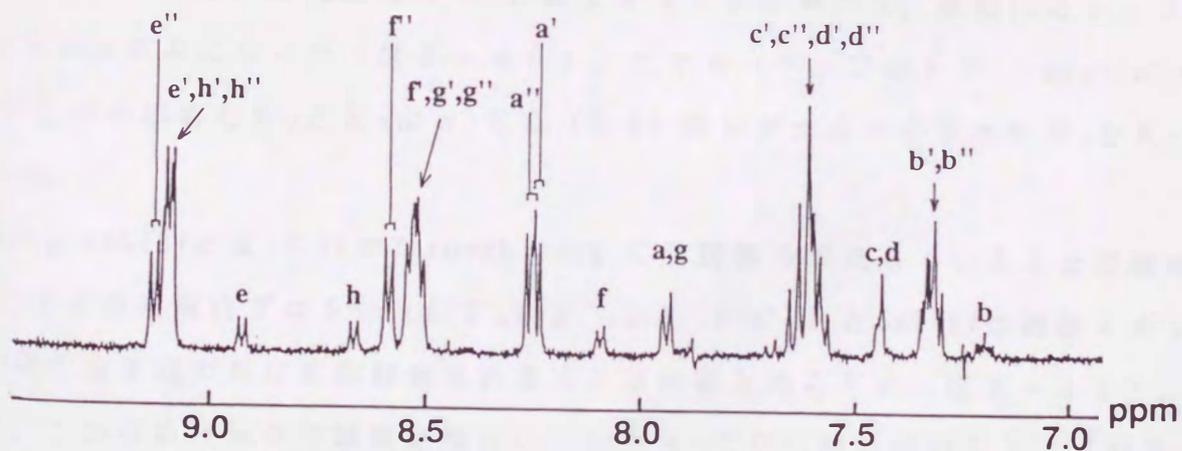


図 3 - 3 9 α -CD 添加時の CzC16V における芳香族プロトンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

[CzC16V] = 0.1 mM、[α -CD] = 0.2 mM の D_2O 溶液、30°C
フリー種 (a~h)、1:1 錯体種 (a'~h')、1:2 錯体種 (a''~h'')
をそれぞれ示す。

CzC16Vが1 mM、そして錯体種に含まれる磁気的環境の異なる α -CD' (1 mM)と α -CD'' (1 mM)が存在することになる。この条件ではa''とH-1' またはH-1''が1:3の強度比になり、観測結果と一致する。以上より、この条件下ではCzC16Vと α -CDは1:2錯体を形成していることがわかった。従って、先の2つのシグナル(H-1'とH-1'')は1:2錯体における異なる磁気環境にある2つの α -CDの一位のプロトンと帰属される。

次に、図3-36(A),(B)ではH-1'シグナルがH-1''シグナルに比較して大きくなった。従って、H-1'シグナルには1:1錯体によるシグナルが重なっていると考えられる。実際、図3-36(B)では同程度の強度を持つH-1'とH-1'のダブルットが重なったトリプレットが観測された。この結果は上記の考え方が正しいことを示している。この考えに基づいて種々の α -CD濃度で測定(図3-36)を行い、1:1及び1:2錯体の錯生成定数を3つのシグナル強度(H-1、H-1'、H-1'')から評価すると、 $K_1=1.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 及び $K_2=1.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ が求まった。

さらに、芳香族プロトンについては1:1錯体及び1:2錯体のシグナルが非錯体種から離れて低磁場側に観測された(図3-39)。そして、1:1錯体及び1:2錯体のシグナル強度は α -CD濃度を増やすと増加し、最後には1:2錯体のシグナルのみになった(図3-40)。ビオローゲンプロトン(e/e'/e''とh/h'/h'')から求めた K_1 と K_2 は α -CD(H-1)のシグナルから求めた K_1 と K_2 に一致した。

加えて、CzC16Vと α -CDがThrough-Ring CD錯体を形成していることは錯体種の α -CDの空洞内プロトン(H-3'、H-3''、H-5'、H-5'')とCzC16Vは連結メチレン鎖の間に分子間のNOEが観測されることより確かめられた(図3-41)。従って、これらのNMRの観測結果はCzC16Vと α -CDの間の安定な1:2錯体形成を強く示している(図3-41)。

さらに、今から議論するように、この錯体は1:2錯体形成を立体選択的に進行していることがわかった。まず、一段階目の錯化についてはH-6_B''とカルバゾールプロトン(c'及びd')の間に分子間のNOEが明らかに観測されるので、カルバゾールに隣接する α -CDは1級水酸基側を向いて配向していることがわかった。

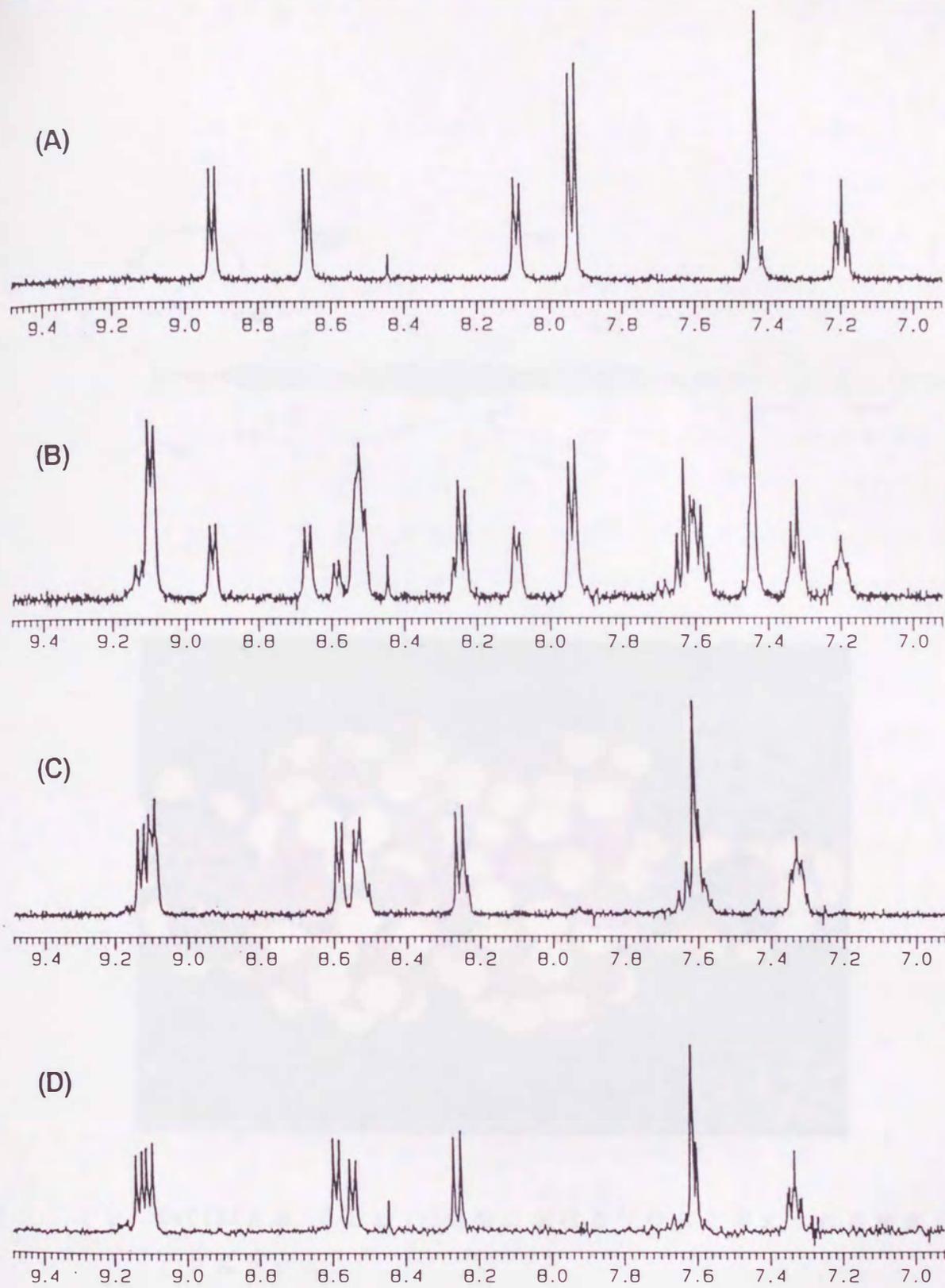


図 3 - 4 0 CzCl₆Vにおける芳香族プロトンの¹H-NMR スペクトルに及ぼす α -C Dの濃度効果：[CzCl₆V] = 0.1 mMのD₂O溶液、30℃
 α -C D濃度：(A) 無添加、(B) 0.1 mM、(C) 0.4 mM、(D) 10 mM

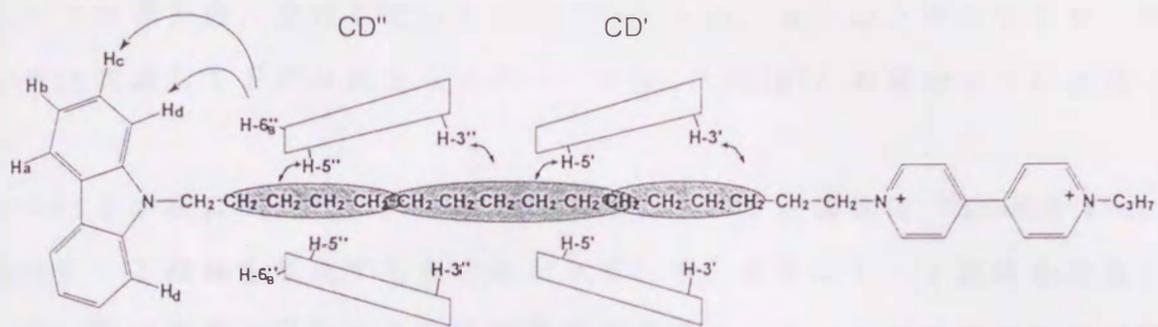


図 3 - 4 1 C₁₆Vとα-CDの1:2錯体におけるNOEと考えられる構造とそのCPKモデル

次に、二段階目の錯化も 1 : 2 錯体形成時におけるビオローゲンの周りのシグナル (e, h, l) をメチレン鎖の長い α , ω -ビスビオローゲンのシグナルと比較することで立体選択的に進行していることがわかった。 α , ω -ビスビオローゲンについては代表してドデシルビスビオローゲン (BC10V) の場合について述べる。

図 3-42 に示す様に BC10V は α , ω -ビスビピリジンと同様に Through-Ring CD 錯体の 1 : 1 錯体を形成する事がわかっている。完全に 1 : 1 錯体を形成した時に CD の非対称性に誘起された 2 種類の錯体種のシグナルが観測される (図 3-42 (c))。1-CH₂ と 1"-CH₂ に帰属されるブロードなマルチプレット (2.15 と 1.99 ppm) が観測された。芳香族プロトンではビオローゲンの窒素原子の隣のプロトンで 2 つのシグナル対が観測された: (1) 近接したダブルダブレット (9.13 と 9.08 ppm) と (2) ブロードなシングレット (9.00 ppm)。ここで、ダブルダブレットのシグナルは 3-3 において立体構造を決定した 1 : 1 錯体の Through-Ring CD 錯体のシグナルと同様なシグナルであることより、大きな環側 (2 級水酸基側) に隣接するビオローゲンの α -位のプロトンに帰属された。結果として、ブロードなシングレットは小さな環側 (1 級水酸基側) に隣接するビオローゲンの α -位のプロトンに帰属された。

ここで、CzC16V と α -CD の間の 1 : 2 錯体の形成においてはただ一つの錯体種のビオローゲンプロトン (e" と h" : 図 3-35 (B)) とメチレンプロトン (1"-CH₂ : 図 3-43) が観測された。もし、二段階目にもう一つの α -CD の配向が存在するならば、2 種類の錯体種のシグナルが観測されるはずである。この様に、二段階目の錯化においても α -CD の空洞は 1 級水酸基側からビオローゲン部位を貫通することがわかった。

e", h", 1"-CH₂ の化学シフトとシグナルの分裂より、CzC16V と α -CD の間の 1:2 錯体は 4 つの異性体のうちただ一つの異性体 (head-to-tail 配向) しか存在していないことがわかった (図 3-44 (a))。

1 : 2 錯体のこの異性体では最初の錯化した α -CD はカルバゾールに対して 1 級水酸基側を向いている。同様な立体選択性はポリメチレン鎖を持つフェノチアツン-ビオローゲン連結化合物 (3-2 参照)、アントラセン-ビオローゲン連

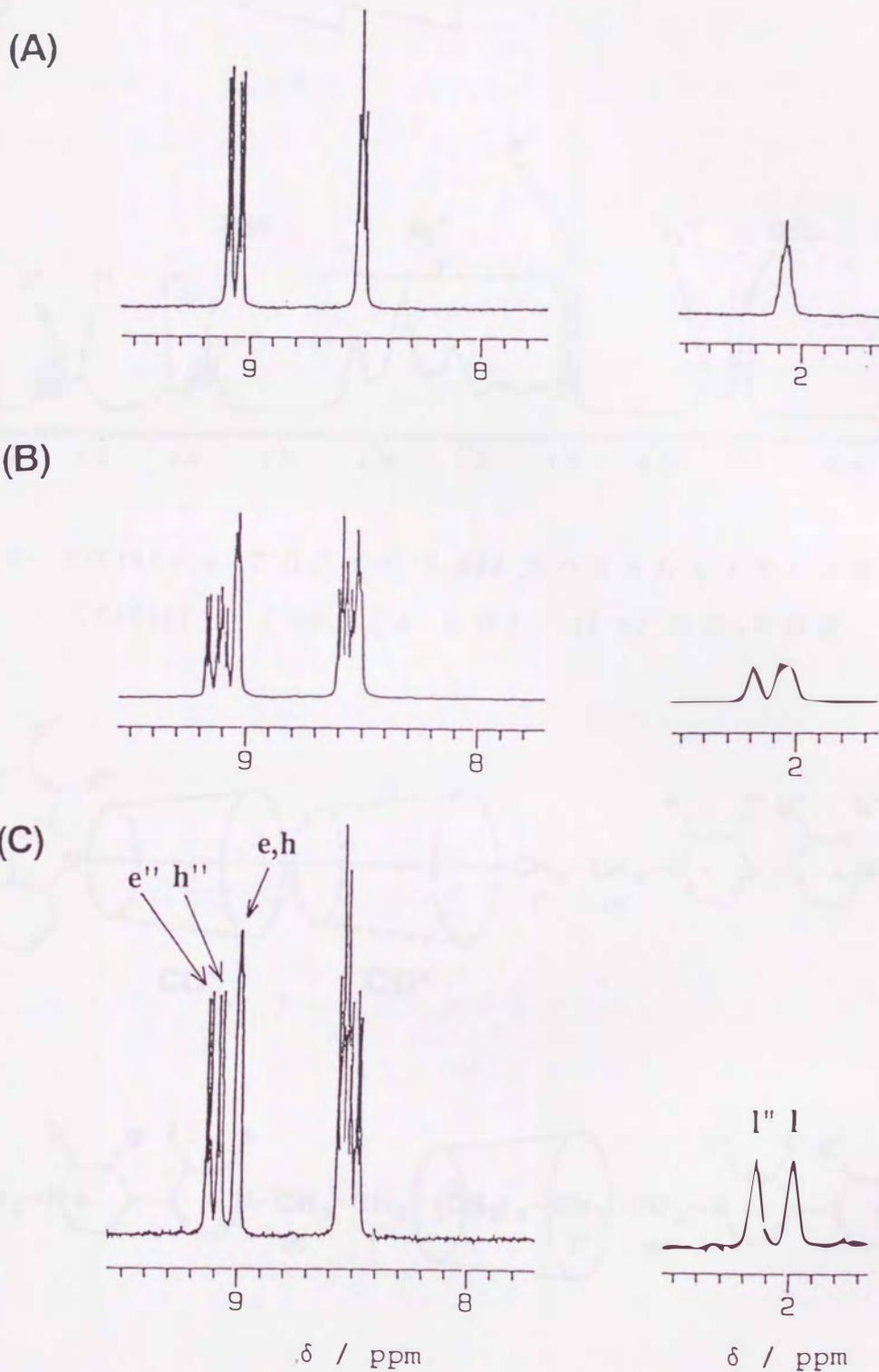
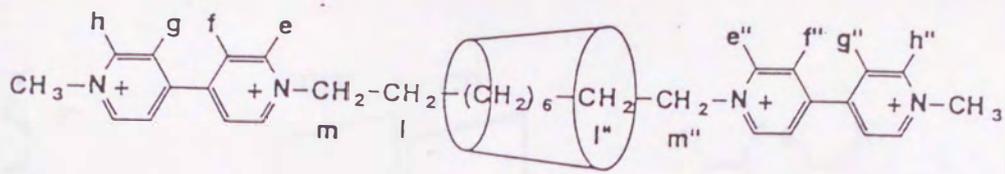


図 3 - 4 2 デシルビスピオローゲン (BC10V) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルに及ぼす α -CD の濃度効果 : [BC10V] = 5 mM の D_2O 溶液、 30°C
 α -CD 濃度 : (A) 無添加、(B) 5 mM、(C) 100 mM

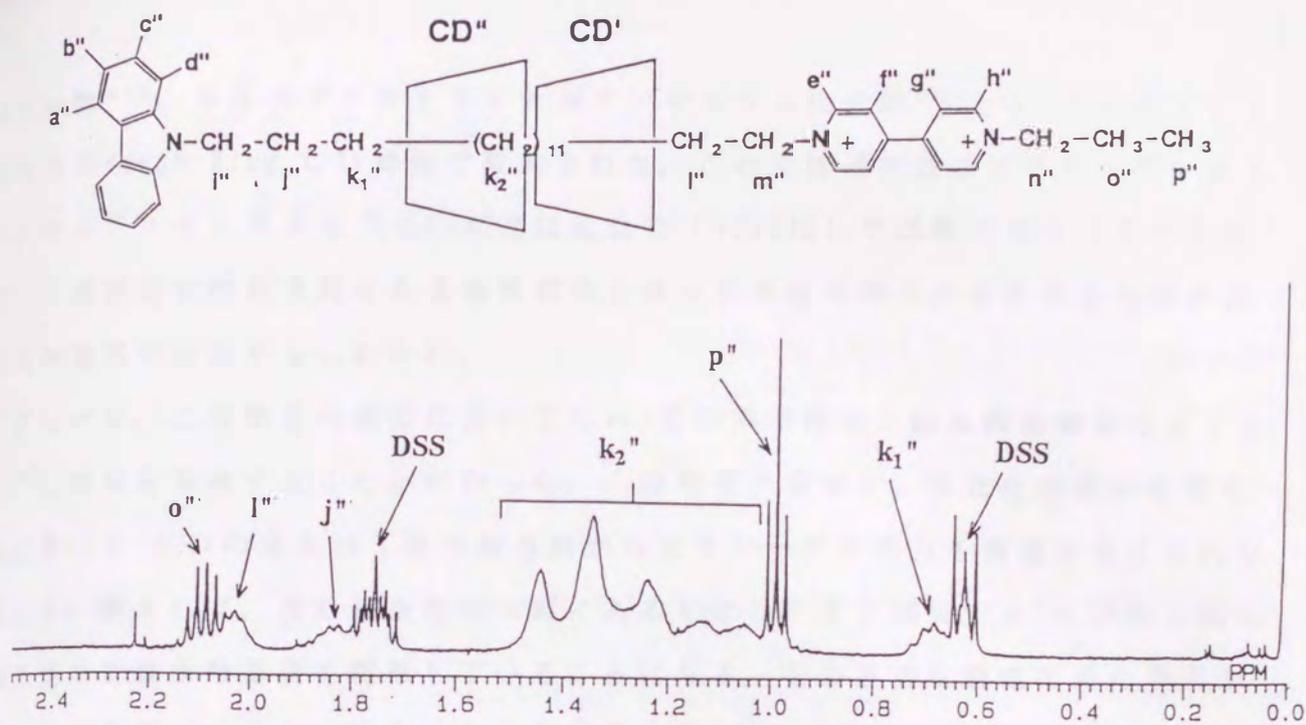


図 3-43 CzCl₆V- α -CD 系での ¹H-NMR スペクトルとメチレン鎖部分の帰属
 [CzCl₆V] = 1 mM、[α -CD] = 10 mM の D₂O 溶液、30°C

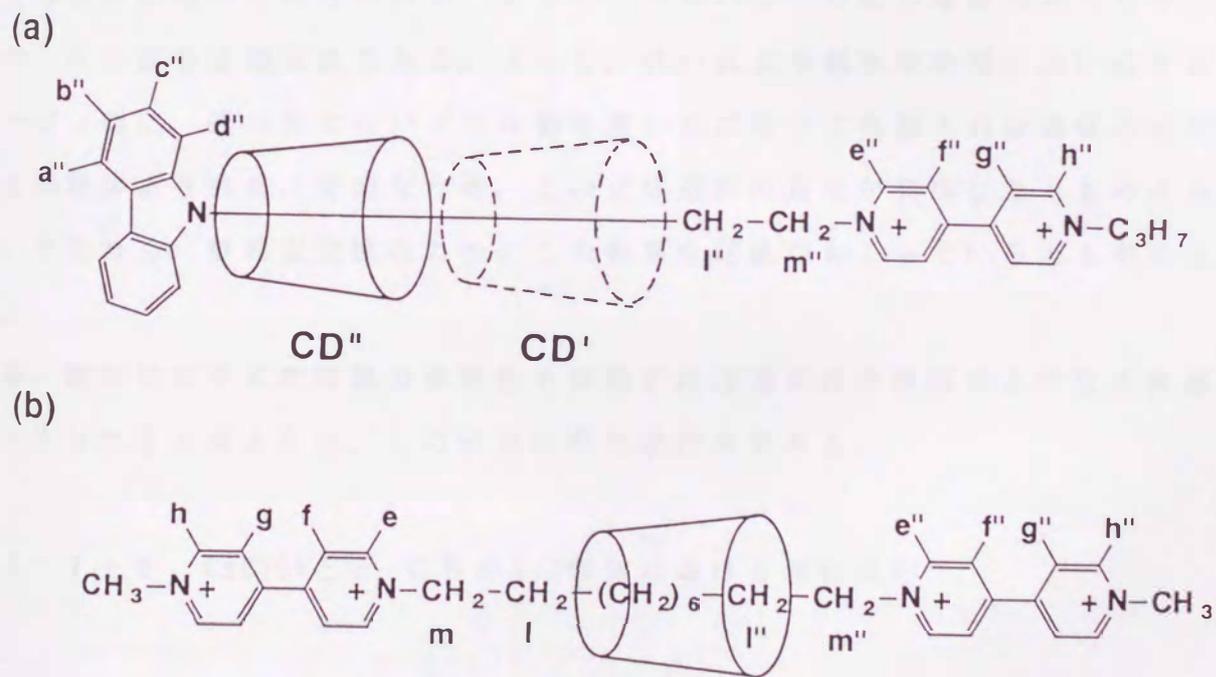


図 3-44 Through-Ring CD 錯体の錯生成における立体選択性
 (a) CzCl₆V- α -CD 系、(b) BC10V- α -CD 系

錯化合物³¹⁾、カルバゾールトリメチルアンモニウム化合物³²⁾と α -CDの1:1錯体のThrough-Ring CD錯体で観測された。この立体選択性はビオローゲンとトリメチルアンモニウムをつないだ連結化合物 (VC10AB) では無くなる (3-5 参照)。連結化合物の末端にある極性部位と疎水性部位の間の分子内相互作用がこの立体選択の原因かもしれない。

すなわち、二段階目の錯化においても α -CDの空洞は1級水酸基側からビオローゲン部位を貫通することがわかった。二段階目と併せて、錯化生成過程を考えると常に α -CDの空洞は1級水酸基側からビオローゲン部位を貫通することになる。言い換えれば、連結化合物の末端にあるビオローゲン部位が α -CDの1級水酸基側か2級水酸基側を認識していることになる。この特異な認識は錯化反応が動力学的支配にあるため得られたと考えられる。

また、CDの水酸基の数に注目すると、2級水酸基側 (広い孔) の方が1級水酸基側 (狭い孔) に比べて2倍多く存在する。従って、広い孔の方が狭い孔に比べて親水性が高いと考えられる。ここで、カルバゾール部分は疎水性であり、ビオローゲン部分は親水性である。よって、狭い孔より親水性の高い広い孔をビオローゲン側に、残ったカルバゾール側を狭い孔に向けて包接された錯体の方が逆向きの錯体より非常に安定なため、この立体選択的錯化が発現したとも考えられる。すなわち、静的安定性のためにこの特異な認識がおこっているとも考えられる。

今後、動的NMRまたは熱力学特性を検討すれば選択性の原因および反応機構もはっきりすると考えられ、この研究は現在続行中である。

3-4-1-2 CzC16Vと α -CDの1:2錯体における錯化反応

錯化反応をCT吸収帯に及ぼす α -CDの添加効果と化学シフトの誘起シフトによって検討した。まず、非錯体種ではカルバゾールとビオローゲンの間の分子内電荷移動錯体に帰属される吸収 ($\lambda_{\max}=420$ nm) が観測された。過剰の α -CDするとこの吸収帯が消失した (図3-45)。従って、錯化反応はスキーム3によって起こっていると考えられる。

次に、 α -CDの添加による芳香族部分の誘起シフトを表3-8にまとめた。すべてのプロトンが錯化反応により低磁場シフトした。この事はスキーム3を支持する。すなわち、非錯体種ではface-to-faceの構造をとっているため、お互いの環電流の影響で高磁場側にシグナルが観測されるが、錯化すると伸びた構造を持つThrough-Ring 1:2 CD錯体になるため、この環電流の影響が無くなるため低磁場シフトするということが説明できる。

Through-Ring 1:2 CD錯体が形成するとカルバゾールとビオローゲンを長距離(~ 2 nm)に固定できる。これを用いた長距離に固定された3重項ラジカル対の磁場効果(4-5-4)及び長距離における励起一重項からの光誘起電子移動(6-3)については後ほど述べる。

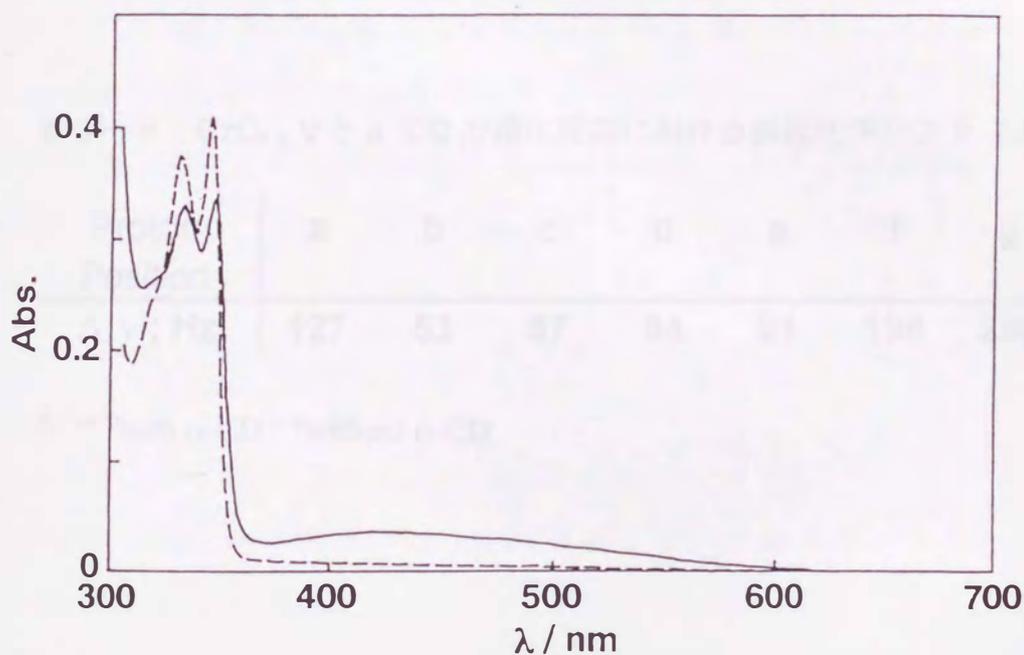


図3-45 CzC16VのCT吸収帯に及ぼす α -CDの添加効果
 [CzC16V] = 0.1 mM の水溶液
 (—) 無添加、(---) α -CD添加: [α -CD] = 20 mM

Scheme 3

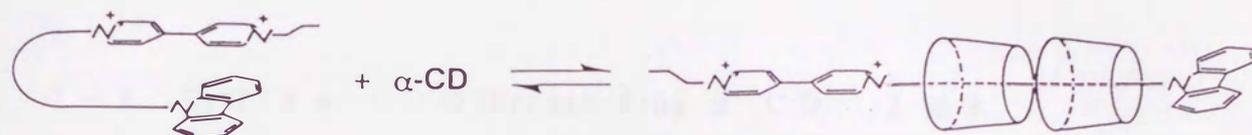


表 3-8 CzC₁₆V と α-CD の錯化反応における誘起化学シフト (Δν; Hz)

Proton Position	a	b	c	d	e	f	g	h
Δν; Hz	127	53	87	84	81	198	290	174

$$\Delta\nu = \nu_{\text{with } \alpha\text{-CD}} - \nu_{\text{without } \alpha\text{-CD}}$$

3-4-2 ビフェニル基をスペーサーに持つカルバゾール-ピオローゲン連結化合物を用いたThrough-Ringシクロデキストリン 1:2 錯体

メチレン鎖16のカルバゾール-ピオローゲン連結化合物は α -CDが2個メチレン鎖に錯化したThrough-Ring CD 錯体(図3-41)を形成している事がわかった。この節においてビフェニル基をスペーサーに持つカルバゾール-ピオローゲン連結化合物(CzBPV:図3-47の上図)についても $^1\text{H-NMR}$ を測定し、錯体の構造を検討した。

3-4-2-1 CzBPVと α -CDのThrough-Ring α -CD 1:2 錯体

(実験方法)

400 MHz $^1\text{H-NMR}$ 測定装置を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した。但し、DSSを D_2O に溶解した溶液をキャピラリーに入れ、これを封じサンプル管に同封し外部基準とした。芳香族プロトン部分を検討する時はCzBPVがミセルを形成しない濃度(0.1 mM)で測定を行った。2D-NMR及びNOE差スペクトルを測定する時はシグナルのS/N比を上げるためにCzBPV(1 mM)で行った。但し、 α -CDを20 mM添加しているため、この条件ではCzBPVはミセルを形成しなかった。

(結果及び考察)

CzBPVの非錯体種と錯体種のプロトンの帰属はCzC16Vの場合と同様に2DNMR(COSY、NOESY)及びNOE差スペクトルで行った。

α -CDをCzBPVの D_2O 溶液に添加すると、 α -CDの一位のプロトンに非錯体種と別に錯体種のシグナルが2種類得られた(図3-46(A))。錯体種によるシグナルが非錯体種によるシグナルと別々に観測されることより、交換速度の遅い安定な錯体を形成していることが明らかになった。芳香族部分のシグナルではCzBPV(1 mM)に対して過剰量の α -CD(20 mM)を添加すると、芳香族プロトンは一種類のシグナルパターンになった(図3-46(B))。さらに、芳香族プロトンについては1:1錯体及び1:2錯体のシグナルが非錯体種から離れて低

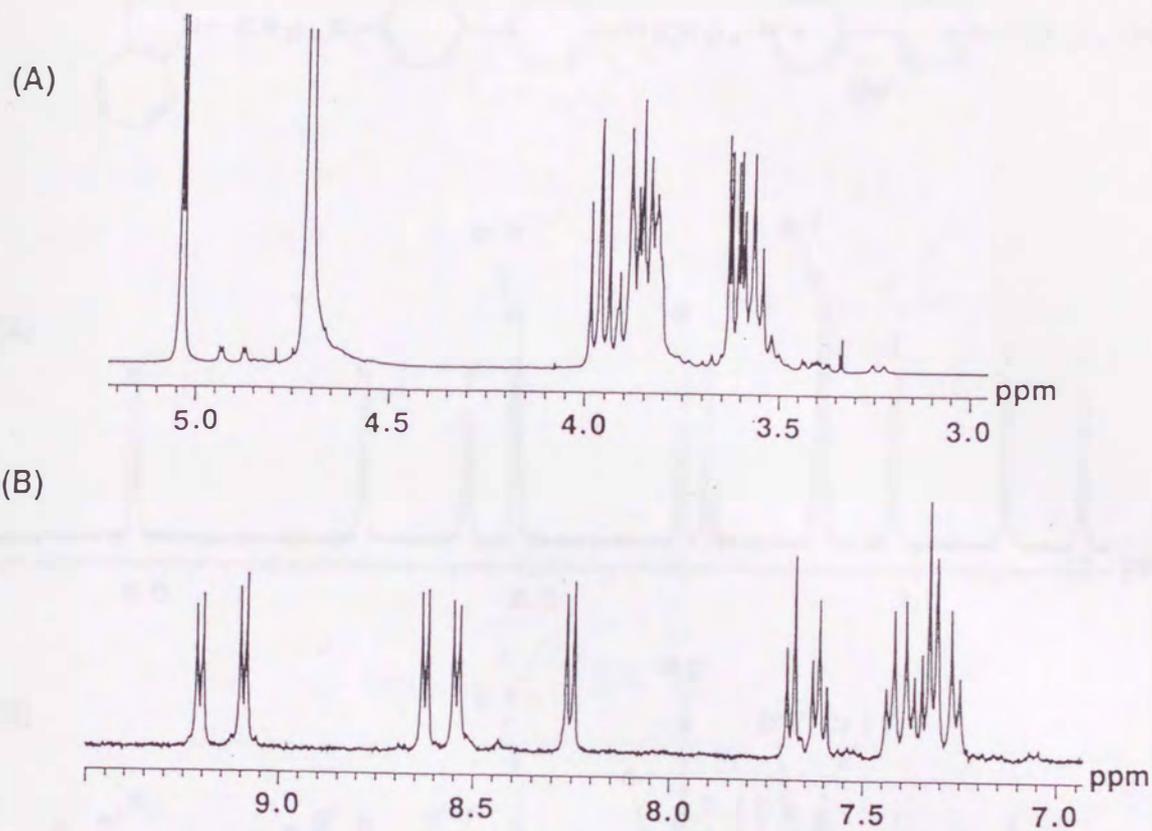


図 3-46 CzBPV- α -CD 系での ^1H -NMR スペクトル

$[\text{CzBPV}] = 1 \text{ mM}$ 、 $[\alpha\text{-CD}] = 20 \text{ mM}$ の D_2O 溶液、 30°C

(A) α -CD プロトン部分、(B) 芳香族プロトン部分

表 3-9 CzBPV と α -CD の錯化反応における誘起化学シフト ($\Delta\nu$; Hz)

Proton Position	a	b	c	d	e	f	g	h
$\Delta\nu$; Hz	87	27	27	28	73	188	203	264

$$\Delta\nu = \nu_{\text{with } \alpha\text{-CD}} - \nu_{\text{without } \alpha\text{-CD}}$$

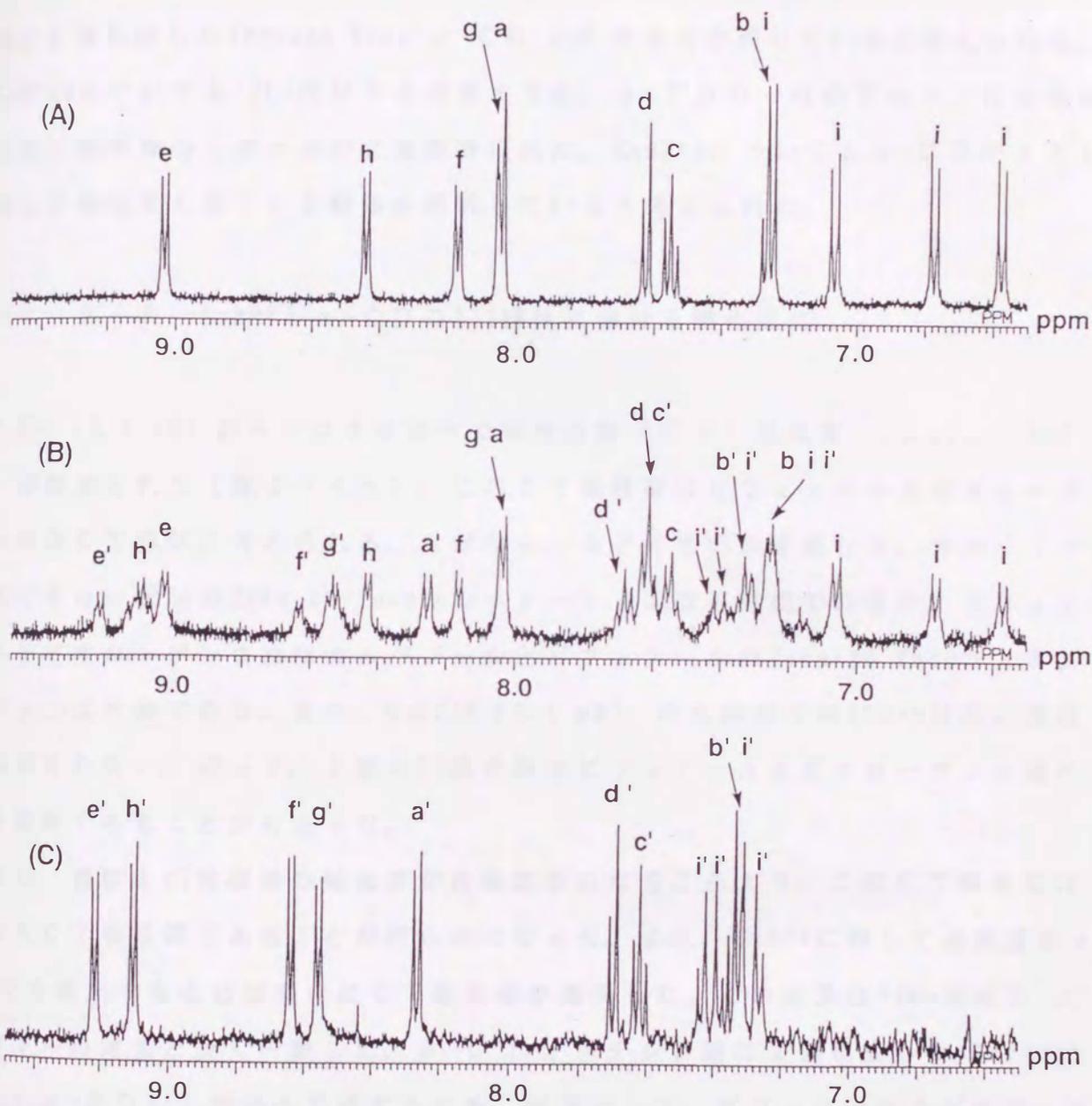
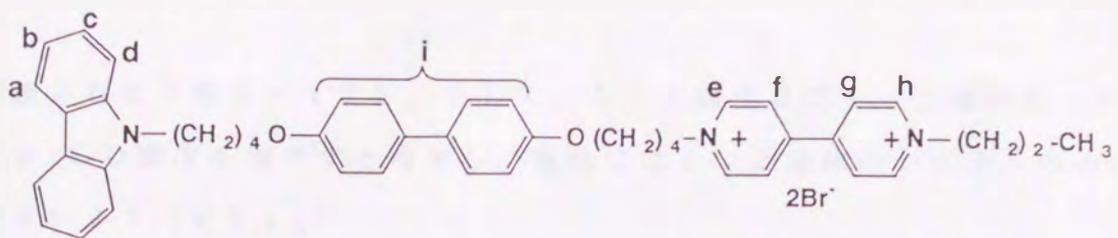


図 3 - 4 7 CzBPVにおける芳香族プロトンの¹H-NMR スペクトルに及ぼす α -CD
 の濃度効果：[CzBPV] = 0.1 mMのD₂O溶液、30°C
 α -CD濃度：(A) 無添加、(B) 0.2 mM、(C) 20 mM

磁場側に観測された(図3-47)。そして、1:1錯体及び1:2錯体のシグナル強度は α -CD濃度を増やすと増加し、最後には1:2錯体のシグナルのみになった(図3-47(C))。

これらの結果はCzCl6Vの場合と同様であり、CzBPVについても α -CDがメチレン鎖に2個包接したThrough-Ring α -CD 1:2錯体を形成していると考えられる。

CzBPABについても $^1\text{H-NMR}$ を測定すると、 α -CDの一位のプロトンに非錯体種と別に錯体種のシグナルが2種類得られた。CzBPABについても α -CDがメチレン鎖に2個包接した1:2錯体を形成していると考えられた。

3-4-2-2 CzBPVと α -CDの1:2錯体における錯化反応

CzBPV(0.1 mM)のみでは水溶液中で電荷移動(CT)吸収帯($\lambda_{\text{max}} = 450$ nm)が観測された(図3-48)。このCT吸収帯はビフェノールとビオローゲンの間のCT錯体と考えられる。なぜなら、CPKモデルを組むと、カルバゾールとビオローゲンのface-to-faceコンホメーションは不可能であるが、ビフェノールとビオローゲンまたはカルバゾールとビフェノールのface-to-faceコンホメーションは可能である。また、CzBPAB(0.1 mM)の水溶液では450nm付近に吸収が観測されない。従って、上記のCT吸収帯はビフェノールとビオローゲンの間のCT錯体であることがわかった。

また、濃度とCT吸収帯の吸光度が直線関係になることより、このCT吸収帯は分子内CT吸収帯であることが明らかになった。また、CzBPVに対して過剰量の α -CDを添加するとほぼ完全にCT吸収帯が消失した。この結果は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの結果と良く一致した。 α -CDがメチレン鎖に2個包接したThrough-Ring α -CD 1:2錯体を形成するため、結果として、ビフェノールとビオローゲンの相互作用が抑制されることで説明される。

つぎに、 α -CD添加による誘起シフトを考える。 α -CD添加による芳香族部分の誘起シフトを表3-9に示した。すべてのプロトンが錯化反応により低磁場シフトした。この事はスキーム4を支持する。すなわち、非錯体種ではface-to-faceの構造をとっているため、お互いの環電流の影響で高磁場側にシグナルが観

測されるが、錯化すると伸びた構造を持つThrough-Ring CD錯体になるため、この環電流の影響が無くなるため低磁場シフトするということによって説明できる。この事はThrough-Ring CD 1:1 錯体を形成するCzCnV (n=8,10,12) 及び Through-Ring CD 1:2 錯体を形成するCzC16Vの時の結果と同様であった。

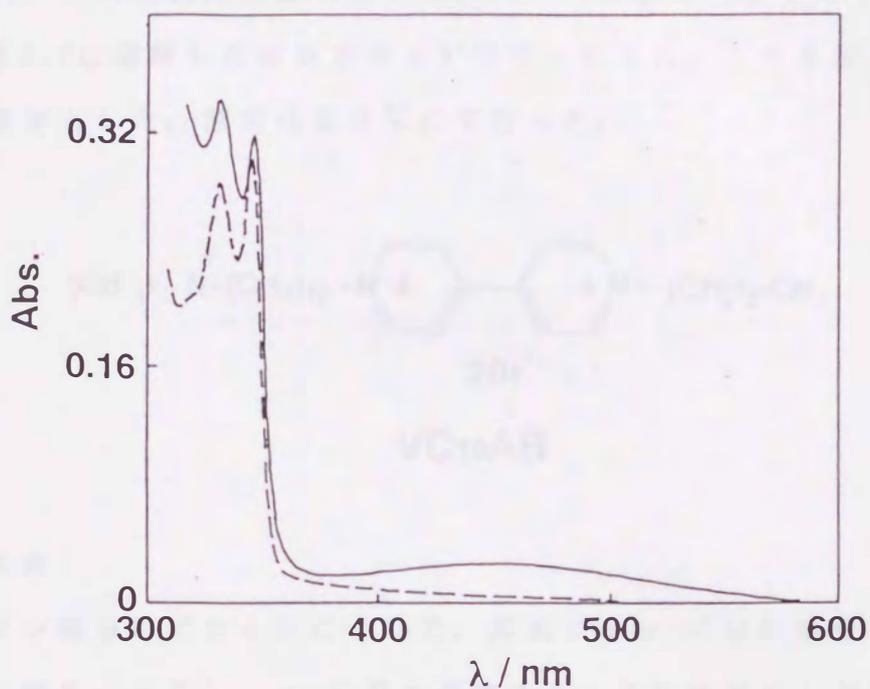


図 3 - 4 8 CzBPVのCT吸収帯に及ぼす α -CDの添加効果
 $[CzBPV] = 0.1 \text{ mM}$ の水溶液
 (—) 無添加、(---) α -CD添加: $[\alpha\text{-CD}] = 20 \text{ mM}$

Scheme 4

