

# ファントホッフ解析を活用した超分子錯体の会合比検証法 Stoichiometry validation of supramolecular complexes with a hydrocarbon cage host by van 't Hoff analyses

福永隼也<sup>1</sup>, 尾仲柚香<sup>1</sup>, 加藤昂英<sup>1</sup>, 池本晃喜<sup>1,\*</sup>, 磯部寛之<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科化学専攻, 〒113-0033 東京都文京区本郷

Toshiya M. FUKUNAGA<sup>1</sup>, Yuzuka ONAKA<sup>1</sup>, Takahide KATO<sup>1</sup>, Koki IKEMOTO<sup>1,\*</sup>, Hiroyuki ISOBE<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

## 1 はじめに

超分子錯体とは複数の分子が弱い相互作用を介して構築される会合体のことであり、単一分子に現れない機能を持たせることが可能である。超分子錯体の研究をするにあたっては会合比を決定することが非常に重要であり、1928年に提案されたジョブ・プロットが標準的な手法として使われてきた。しかし、2016年にその信頼性に疑問があるとの指摘がなされ、それ以降、統計学や情報理論などを活用したさまざまな手法が検討されているが、統一的な見解がないのが現状である。本研究では、これまでの手法では会合比が正しく決定できないことを見出し、ファントホッフ解析を活用した手法の提案を行った[1]。

## 2 実験

今回の研究では、フェナインポルクセンというかご状分子を設計・合成した。放射光を用いた単結晶X線構造解析により、かごがホスト分子として働き、その中にクロロホルムがゲスト分子として取り込まれることを発見した(図1)。この超分子錯体ではかごが十分大きく、ホストとゲストの会合比が1:1と1:2のいずれも可能であると考えられた。そこで、NMR滴定により得られたデータを用いて1:1モデルと1:2モデルの双方でフィッティング解析を行い、溶液中でのそれぞれのモデルの妥当性を種々の手法で比較した。

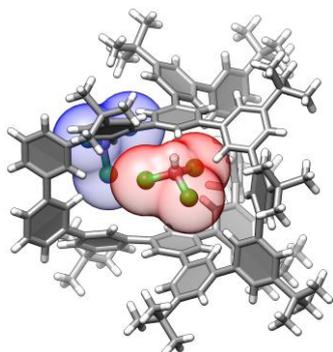


図1. フェナインポルクセンとクロロホルムの超分子錯体の結晶構造

## 3 結果および考察

F検定法や赤池情報量基準といった既存の方法では、会合比が1:2であることが支持された。しかし解析を進めると、1:2モデルから得られる会合定数には大きな誤差が見られるなど、多くの矛盾が生じてしまった。そこで、1:1モデルと1:2モデルの双方で会合定数の温度依存性についてファントホッフ解析を行ってみたところ、誤った1:2モデルでは直線関係が見出せないことが明らかとなった(図2)。つまり、1:1モデルが正しいことがファントホッフ解析により判別できたということになる。この新しい会合比検証法は、お椀状ナノカーボン分子とC<sub>60</sub>フラーレンの会合でも有効であることが確かめられた。

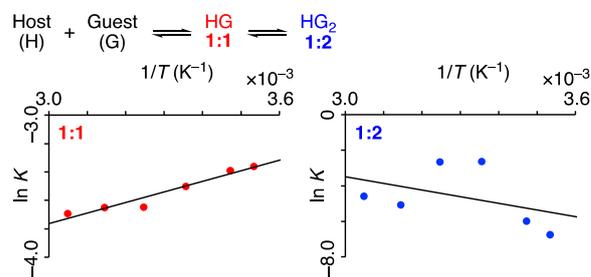


図2. ファントホッフ解析による会合比の決定

## 4 まとめ

本研究では、超分子錯体のホストとゲストの会合比の新たな検証法を提案した。超分子化学の研究の基礎的な手法を提供する重要な成果であると考えられる。

## 謝辞

本研究の一部は科研費(20H05672, 22H02059, 22K20527), JST ACT-X (JPMJAX23DI), および東京大学国際卓越大学院「統合物質・情報国際卓越大学院プログラム」の支援を受けた。

## 参考文献

[1] T. M. Fukunaga, Y. Onaka, T. Kato, K. Ikemoto, H. Isobe, *Nat. Commun.* **14**, 8246 (2023).

\* kikemoto@chem.s.u-tokyo.ac.jp

\* isobe@chem.s.u-tokyo.ac.jp