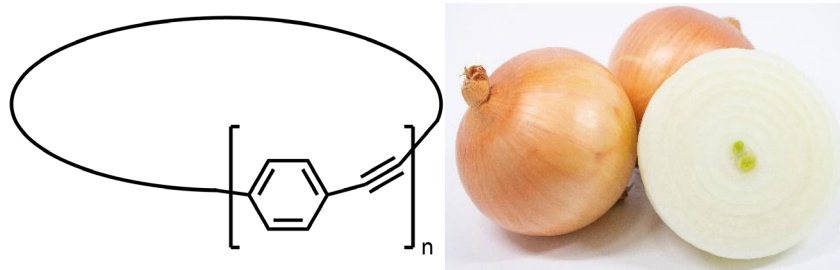
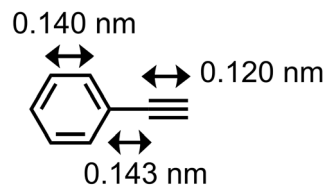


問題 28. 玉ねぎのような複合体

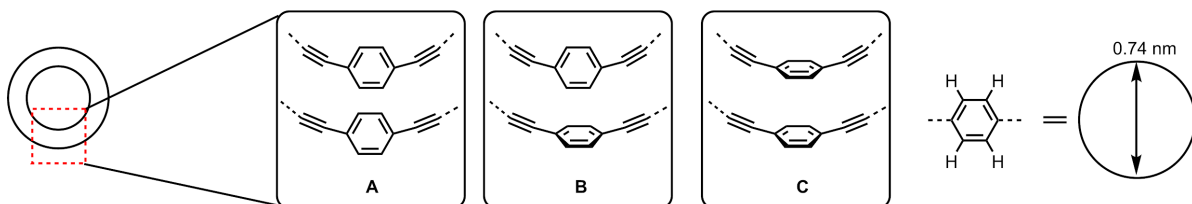
下の図に示す、ベンゼン構造とアルキン構造が交互に配列された環状分子は、環の大きさがそれぞれ異なる分子を適切に組み合わせると、玉ねぎのような同心円状複合体を作ることができる。



- $n = 6$ の場合について、環状分子の外周の長さを計算しなさい。問題に関係のある結合長の一覧は下に示した通りである。ベンゼン環は正六角形であるとして考えよ。さらに、環状分子は真円であるという仮定の下、直径を計算しなさい。

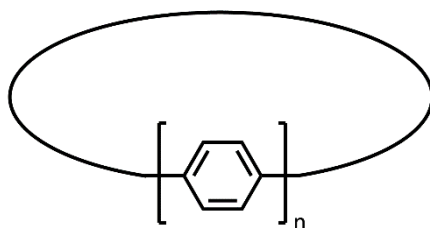


- $n = 9$ の場合について問 1 と同様の仮定の下、環状分子の外周の長さとして直径を計算しなさい。
- 環状分子 **1** ($n = 6$) と環状分子 **2** ($n = 9$) から同心円状の複合体をクロロホルム中で形成することができる。2 つの環状分子の間の空隙の幅を計算しなさい。(原子の大きさは考えなくてよい)
- 環が存在する平面に対して垂直な方向から見たときに、環状分子 **1** と **2** で構成された錯体中のベンゼン環が取るのが可能な立体配置を、以下に示された **A**~**C** の中から全て選べ。ここでは、ベンゼン環は直径 0.74 nm の円とみなすこと。



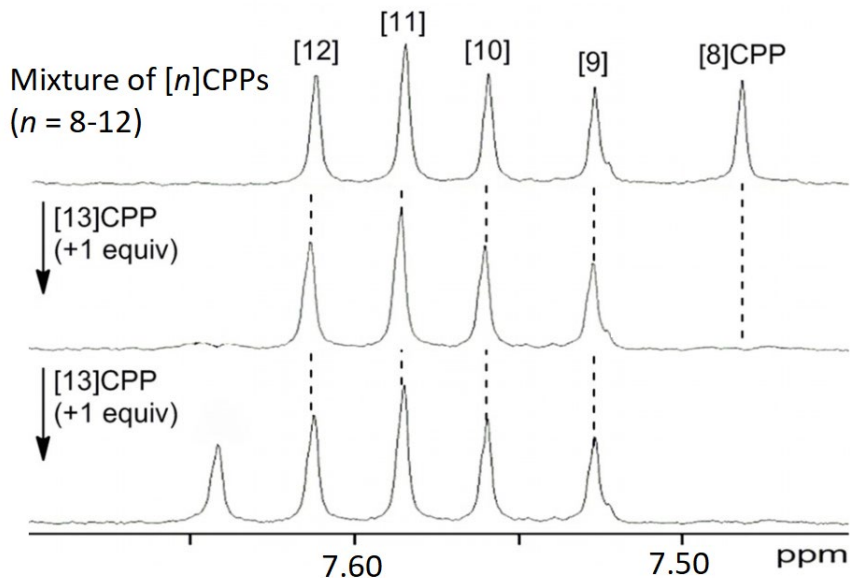
- 環状分子 **1** が環状分子 **2** によって包摂されるように、 C_{60} (訳注: 球形の炭素同素体、 C_{60} フラーレンのこと) も環状分子 **1** に包摂される。分子間の空隙が環状分子 **1, 2** の場合と同じ値であったと仮定して、 C_{60} の直径を見積りなさい。

シクロパラフェニレン類 (CPPs) はパラ位同士が結合したベンゼン環のみで構成された環状分子である。構成しているベンゼン環の数 (n) に応じて、CPPs は通常 $[n]$ CPP と表記される。 $[n]$ CPP の組み合わせによっては玉ねぎのような同心円状複合体を形成する。



6. 重水素化ジクロロエタン中 323.15 K の条件下で、 $[11]$ CPP が $[6]$ CPP を包摂するときの自由エネルギー変化は $-18.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ と見積もられた。 $[6]$ CPP と $[11]$ CPP の重水素化ジクロロエタン溶液 ($0.800 \text{ mmol L}^{-1}$) をそれぞれ同じ体積分だけ用意し、323.15 K で混合したとき、遊離状態の $[6]$ CPP (つまり、複合体を一切形成していない $[6]$ CPP) の濃度を計算せよ。ただし、得られる混合物は均一であるとする。

7. 5種類の $[n]$ CPP ($n = 8 \sim 12$) が 1 当量ずつ含まれた溶液に対して、2 当量の $[13]$ CPP を含んだ溶液を 2 回に分けて加えた。以下に示すのは ^1H NMR スペクトルの変化である。示しているスペクトルの範囲外には CPPs に由来するシグナルは観測されなかった。 $[13]$ CPP を最初の 1 当量分だけ加えると、沈殿形成が認められた。与えられた情報をもとにして、選択肢 (a) ~ (e) の中から正しい記述を全て選べ。



※ mixture of $[n]$ CPPs : $[n]$ CPP の混合物
1 equiv : 1 当量

- (a) $[13]$ CPP は $[8]$ CPP を包摂し、沈殿を形成した。
 (b) $[13]$ CPP は定量的に、全ての $[n]$ CPPs ($n = 8 \sim 12$) と複合体を形成し、沈殿を生成した。
 (c) 約 7.64 ppm に現れた新たなピークは、 $[13]$ CPP と $[8]$ CPP の錯体に帰属される。
 (d) 約 7.64 ppm に現れた新たなピークは、 $[13]$ CPP に帰属される。
 (e) $[13]$ CPP の存在下で、 $[8]$ CPP に関連するピークは十分に低磁場シフトした。