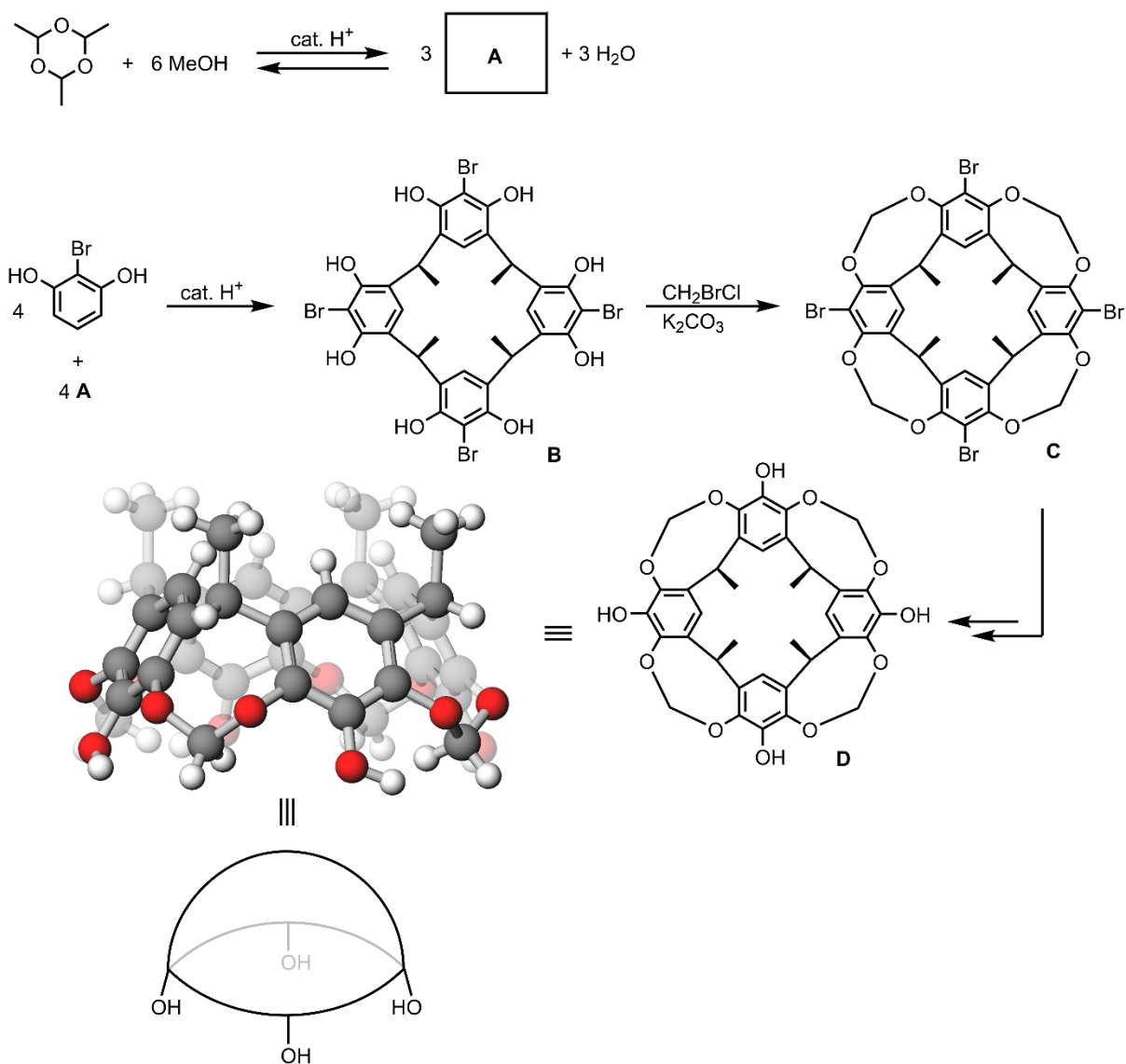


問題 29. 水素結合性カプセル

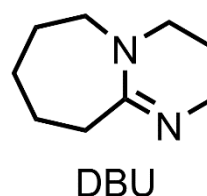
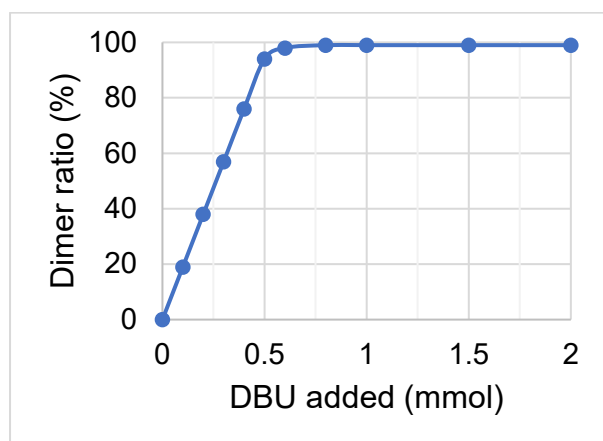
カリックス[4]アレーンは以下のスキームで合成されるお椀型の分子である。



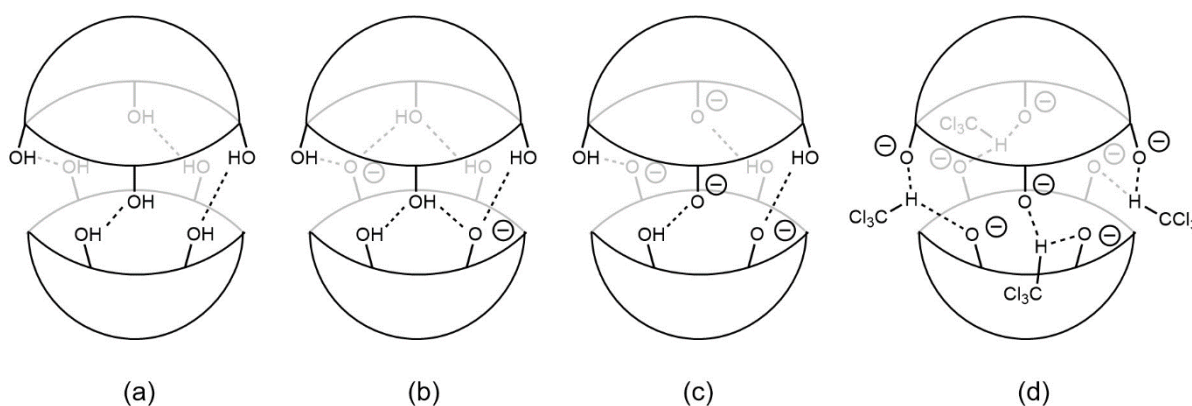
(訳注：cat. = 触媒量の)

1. 中間体 **A** の構造を描け。
2. **C** から **D** へ変換する反応の条件として最も適切なものを選び。
 - (a) *t*BuLi, その後 B(OMe)₃, さらに AcOH
 - (b) *t*BuLi, その後 B(OMe)₃, さらに H₂O₂/NaOH aq.
 - (c) BBr₃, その後 H₂O₂/NaOH aq.
 - (d) PMe₃, その後 H₂SO₄
 - (e) PMe₃, その後 H₂O₂ aq.

3. **D** のクロロホルム溶液に DBU（求核性は弱いが塩基性は強い有機化合物：下記の構造を参照）を添加すると、2 分子の **D** が水素結合を介して集合体を形成する。(a)～(d)の中から、**D** の二量体中で支配的な水素結合性ネットワーク構造として、最も可能性の高いものを選びなさい。なお、0.25 mmol の **D** が溶けたクロロホルム溶液に添加した DBU の量と二量体の比率(%)を示す以下のグラフを参照すること。



(訳注：Dimer ratio = 二量体の比率、DBU added = 加えた DBU の物質質量)



問 3 で述べた **D** の二量体カプセル（ホスト）は、他の分子（ゲスト）を取り込むことができる。溶液中では、ゲストの取り込みと放出は可逆的に起こる。このときの会合定数 K は次式で与えられる。

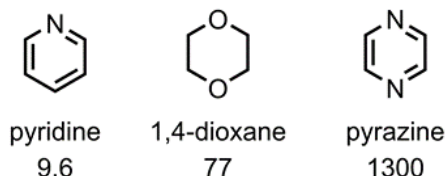
$$K = \frac{[\text{solvent}][\text{guest@host}]}{[\text{solvent@host}][\text{guest}]}$$

(訳注：solvent = 溶媒、guest = ゲスト、host = ホスト)

ここで、ゲスト **A** がホスト **B** によって取り込まれた状態を **A@B** と表現する。相対会合定数 K_{rel} は、異なるゲスト分子が共存した状態において、遊離したゲスト分子と取り込まれたゲスト分子の比率を測定することによって計算できる。すなわち、 K_{rel} は次式で与えられる。

$$K_{\text{rel}} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{solvent}][\text{guest2@host}]}{[\text{solvent@host}][\text{guest2}]} / \frac{[\text{solvent}][\text{guest1@host}]}{[\text{solvent@host}][\text{guest1}]} = \frac{[\text{guest2@host}][\text{guest1}]}{[\text{guest1@host}][\text{guest2}]}$$

以下にいくつかの分子のクロロホルム中でのベンゼン(ゲスト 1)に対する K_{rel} の値を示す。



(訳注：pyridine = ピリジン、1,4-dioxane = 1,4-ジオキサン、pyrazine = ピラジン)

十分な量の DBU の存在下では、**D** はほぼ定量的に二量体を形成する（訳注：**D** はほとんどが二量体として存在するため、単量体は無視できる）。以下の問いでは、遊離した **D** は無視してもよい。

4. 過剰の DBU の存在下で、**D** のクロロホルム溶液にピラジンと 1,4-ジオキサンを等モル添加した。系が平衡状態に達した後、遊離した 1,4-ジオキサンと取り込まれた 1,4-ジオキサンの比率が 75:25 であることがわかった。ピラジン全分子に対する、**D** によって取り込まれたピラジンの割合を推定せよ。
5. ベンゼンを包接した **D** の二量体のクロロホルム溶液に対し、(a)と(b)の操作をそれぞれ行くと、カプセル構造とベンゼン分子はどうなるか、(1)～(3)の中から選びなさい。
 - (a) 塩化アセチルとピリジンを加える。
 - (b) クロロホルムで希釈する。

- (1)カプセルが解離してベンゼンが放出される。
- (2)カプセルもベンゼンもそのままである。
- (3)カプセル構造は保たれるが、ベンゼンが放出される。

(訳注：「カプセル構造がそのままである/保たれる」は、二量体が一度解離してから再度会合することを含意する)

6. 問 5 で使用したのと同じ溶液（訳注：(a), (b)の操作を行う前の溶液）を K_2CO_3 と CH_2BrCl で処理した (冒頭の合成スキームの反応 **B**→**C** 参照)。その後、ベンゼンよりも取り込まれやすいピラジンを加えた。しかし、包接されたベンゼンとピラジンとの交換は観察されなかった。この観察結果を説明せよ。