

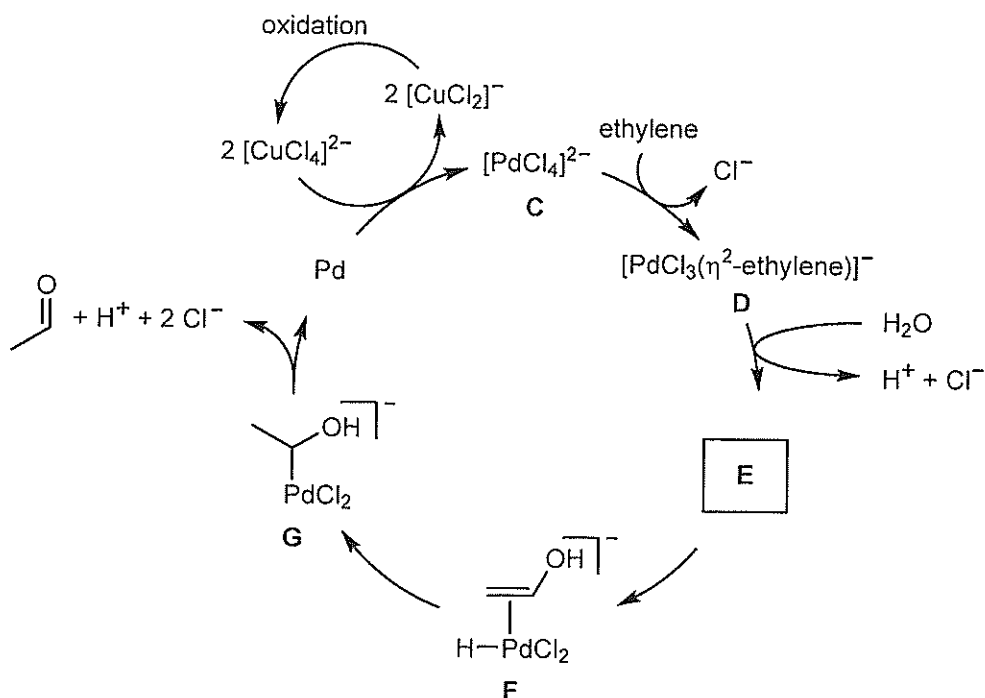
化学Ⅱ

問題ごとに別々の解答用紙を用いて、全問題に解答せよ。
解答用紙に問題番号を明記すること。

問題 1

遷移金属錯体に関する以下の問に答えよ。

- (a) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ と 2 当量の NH_3 の反応により得られる錯体 **A**、および $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ と 2 当量の Cl^- の反応により得られる錯体 **B** の立体構造を記せ。
- (b) *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ と *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ に含まれる金属—配位子間の π 結合の強さを比較すると、*cis* 体の方が強い。その理由を説明せよ。
- (c) 下図はパラジウム錯体と銅錯体によるエチレンの Wacker 酸化反応における触媒サイクルを示している。



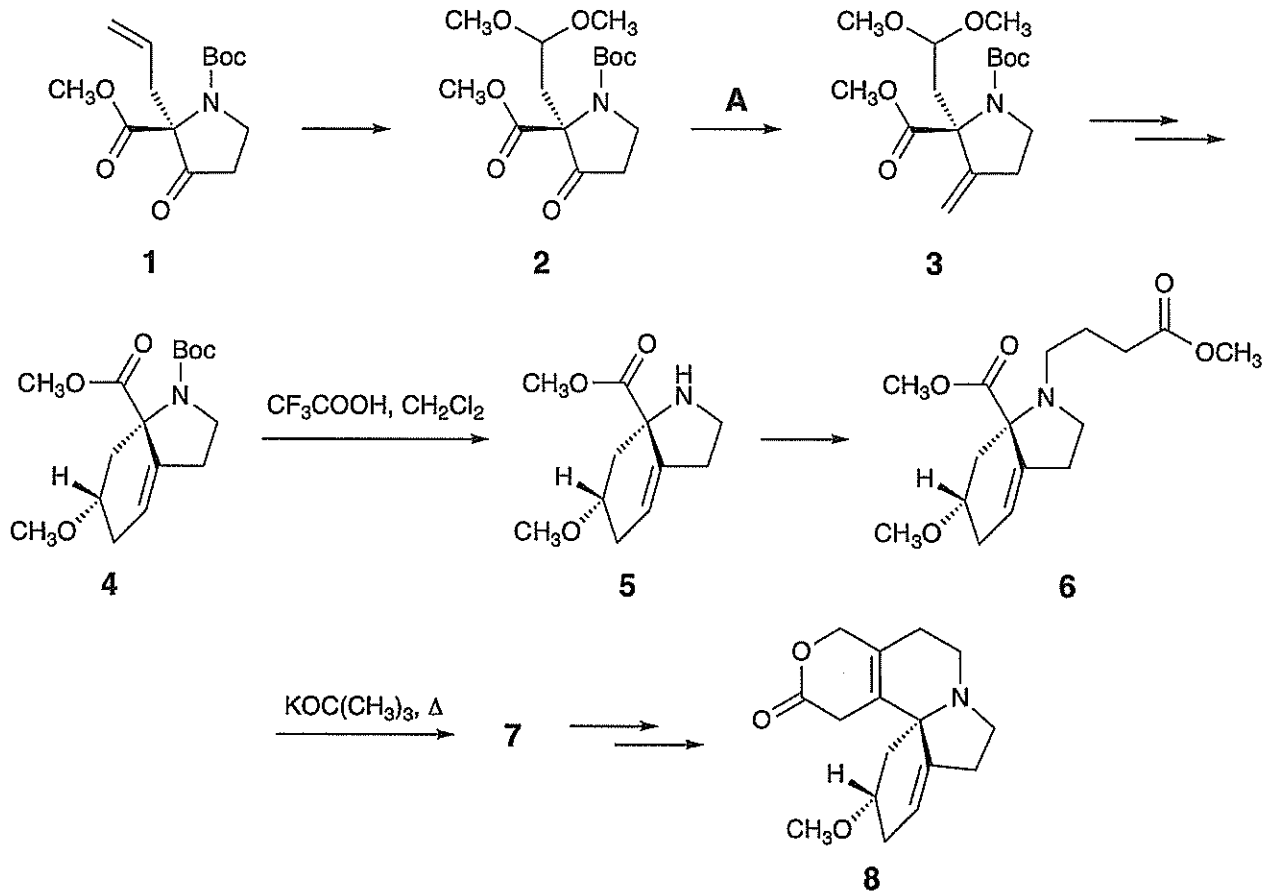
(次ページにつづく)

(問題1の続き)

- (c-1) 錯体 **C** は四面体形と平面四角形のいずれの構造をとるか、理由とともに記せ。
- (c-2) 錯体 **D** のパラジウムの酸化数および価電子数を記せ。
- (c-3) エチレンの炭素-炭素結合長は、パラジウムに配位する前後でどのように変化するか、理由とともに記せ。
- (c-4) 錯体 **F** および **G** の表示にならって錯体 **E** の構造式を書け。
- (c-5) 錯体 **E** から錯体 **F** を与える反応の一般名を記せ。
- (c-6) 塩化物イオンの存在下、 $[\text{CuCl}_2]^-$ が酸素により酸化されて $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ を与える反応式を化学量論がわかるように記せ。

問題 2

マメ科ダイゴ属植物がもつアルカロイドの一種である(+)-Dihydro- β -erythroidine (8) の合成経路を次に示す。ただし、図中の保護基 Boc は $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ である。以下の問に答えよ。

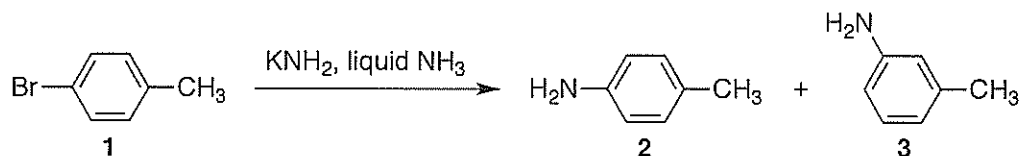


- (a) 化合物 **1** から化合物 **2** を合成するための反応式を書け。
- (b) 化合物 **2** から化合物 **3** を合成するための反応剤 **A** を化学式で書き、この反応の機構を記せ。
- (c) 化合物 **4** はトリフルオロ酢酸により化合物 **5** に変換される。
- (c-1) この反応の機構を記せ。
- (c-2) 酢酸とトリフルオロ酢酸ではどちらの $\text{p}K_a$ 値が大きいかを、理由とともに述べよ。
- (d) 還元アミノ化により化合物 **5** から化合物 **6** を合成するための反応式を書け。
- (e) 化合物 **6** の溶液に $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ を加えて加熱すると、三環性の化合物 **7** が得られる。化合物 **7** の構造式を書け。

問題 3

芳香環上での置換反応に関する以下の問に答えよ。

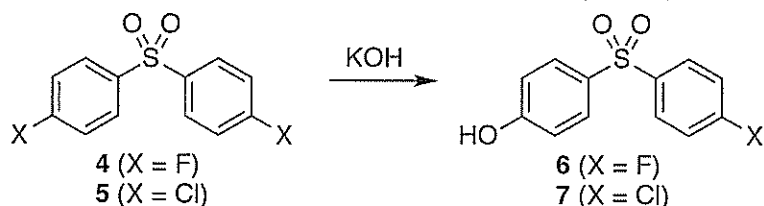
- (a) 化合物 **1** を液体アンモニア中でカリウムアミドと反応させると、化合物 **2** と化合物 **3** がほぼ同じ割合で得られる。



(a-1) この反応の機構を書け。

(a-2) 化合物 **2** から化合物 **1** を合成するための反応式を書け。

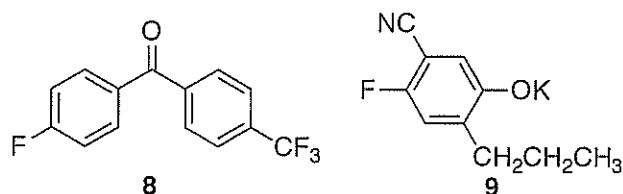
- (b) 化合物 **4** を水酸化カリウムと反応させると化合物 **6** が得られ、化合物 **5** を同様に水酸化カリウムと反応させると化合物 **7** が得られる。



(b-1) 化合物 **4** から化合物 **6** を合成する反応と、化合物 **5** から化合物 **7** を合成する反応では、どちらのほうが速く進行するか。反応機構に基づいて説明せよ。

(b-2) 化合物 **6** をモノマーとして、炭酸カリウム存在下で重合反応を行うことで得られるポリマーの構造式を書け。

- (c) 化合物 **8** を開始剤に用い、化合物 **9** をモノマーとする重合反応について考える。



(c-1) 得られるポリマーの構造式を末端構造がわかるように書け。

(c-2) この反応は重縮合であるにもかかわらず、逐次的ではなく連鎖的に進行する。その理由を説明せよ。

問題 4

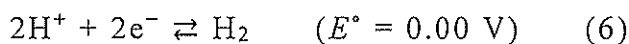
AgCl および AgBr の溶解平衡の式（式(1)および式(2)）は、それぞれ 2 つの半反応式（式(3), (4)および式(3), (5)）から構成される。



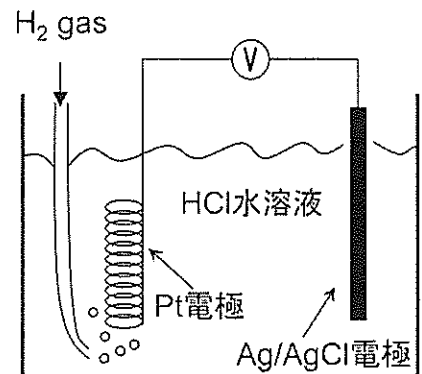
ここで E° は標準電極電位である。温度は 298 K とする。以下の間に答えよ。ただし固体の活量は 1 とする。また溶質 i の活量 a_i は c_i をモル濃度として c_i/c° （標準モル濃度 $c^\circ: 1 \text{ mol L}^{-1}$ ）で代用できるものとする。必要があれば次の値を用いよ。気体定数： $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、Faraday 定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

- (a) 式(1)の右向きの反応の標準反応 Gibbs エネルギーを求めよ。
- (b) AgCl を純水中に入れた後、式(1)に示す溶解平衡に系が達した。このときの Ag^+ の濃度を求めよ。
- (c) $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ の KCl および $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ の KBr をともに含む水溶液 1.0 L に AgNO_3 を徐々に加えると、AgCl か AgBr のどちらか一方が先に沈殿物として得られる。なお、 AgNO_3 を加えることによる体積変化は無視でき、KCl, KBr, KNO_3 , AgNO_3 は完全に電離しているものとする。
- (c-1) AgCl と AgBr のどちらが先に沈殿するか。理由とともに答えよ。
- (c-2) (c-1)の沈殿物が生成し始めたときまでに、系に加えた AgNO_3 の物質量を求めよ。

- (d) 式(4)と、以下の式(6)の反応から成る化学電池（右図）を考える。



この電池の起電力は 0.40 V であった。HCl 水溶液の pH を求めよ。なお、系内における H^+ と Cl^- のモル濃度は等しく、 H_2 の活量は 1.0 とする。



問題 5

2 原子分子の振動および回転に関する以下の問に答えよ。

- (a) 2 原子分子のポテンシャルエネルギー曲線のモデルである Morse 関数 $V(r)$ は以下の式(1)で表される。ただし、 a, D_e, r_e は定数であり、 r は原子核間の距離である。

$$V(r) = D_e \{ \exp[-2a(r - r_e)] - 2 \exp[-a(r - r_e)] \} \quad (1)$$

- (a-1) D_e は、この分子の解離エネルギー D_0 とは異なる。この差は何に対応するか記せ。
- (a-2) 分子の振動エネルギーが小さいとき、その振動運動は調和振動子を用いて近似できる。このときのポテンシャルエネルギーと r の関係式を、式(1)から出発して導き、 a, D_e, r_e を用いて表せ。
- (a-3) 分子を構成する 2 つの原子の質量をそれぞれ m_1, m_2 としたとき、調和振動子の振動数 ν を a, D_e, m_1, m_2 を用いて表せ。
- (b) 一定温度に保たれた気体を考える。回転準位のエネルギーは、 $E_J = hcBJ(J+1)$ ($J = 0, 1, 2, \dots$) で与えられ、回転定数 $B = h/(8\pi^2cI)$ である。ただし、 I は分子の慣性モーメントである。また、ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 、プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とし、分子の回転エネルギーに対する状態の占有数はボルツマン分布に従うものとする。
- (b-1) 温度 T において、回転準位 $J = 0$ を占める分子数 N_0 と回転準位 $J = j$ を占める分子数 N_j との比 (N_j/N_0) を記せ。ただし、回転量子数 J を持つ直線回転子は、 $2J+1$ 個の角運動量成分をもつ。
- (b-2) 気体の回転吸収スペクトルを測定したところ、ある波数で吸収強度が最大になった。このときの吸収を、量子数 J_{max} の回転準位から量子数 $J_{max} + 1$ の回転準位への遷移によるものであるとすると、 J_{max} を温度 T を用いて表せ。ただし、 T は十分に高いものとする。
- (b-3) (b-2) で得られた式を用いて、 $T = 298 \text{ K}$ における HBr 気体の J_{max} の値を計算せよ。ただし、HBr 分子の回転定数は $B = 8.47 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ である。