

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

実用化されている合成高分子のスペクトルに関する以下の問に答えよ。

- (a) 図1の(i)~(iv)は、ポリスチレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールいずれかのIRスペクトルである。それぞれどの高分子のスペクトルであるか、理由とともに記せ。

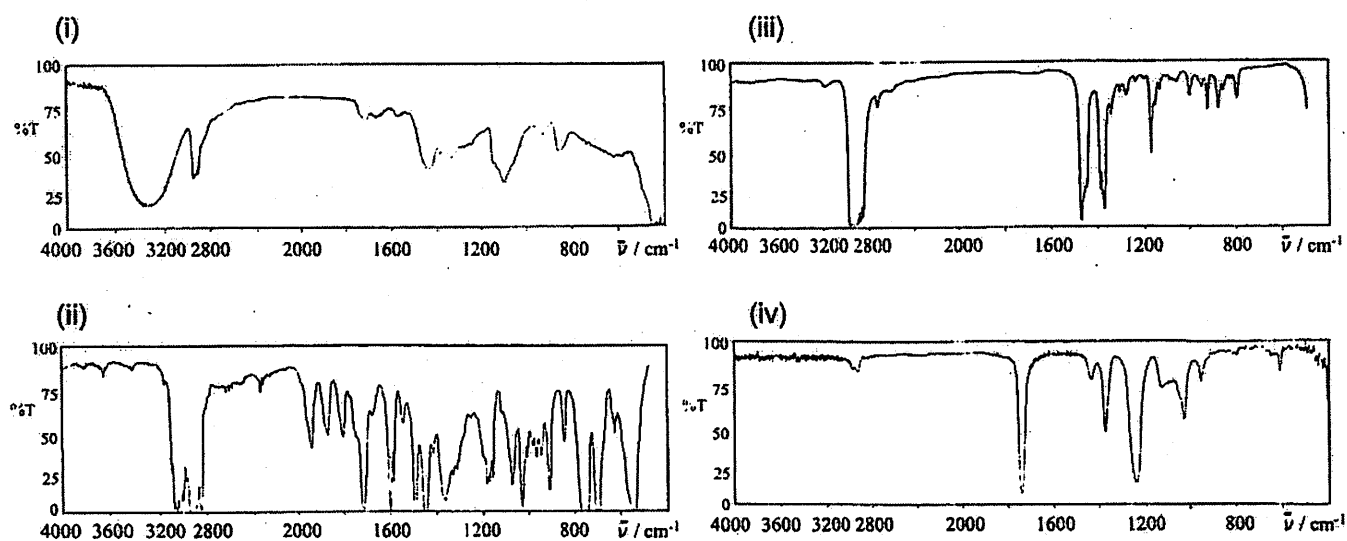


図1. IR スペクトル

(次ページにつづく)

(問題1のつづき)

(b) 図2と図3はそれぞれ酢酸ビニルをラジカル重合させて得たポリ酢酸ビニルの ^{13}C NMRスペクトルと ^1H NMRスペクトルである。なお、本問では高分子の重合度が十分大きく高分子鎖の頭と尾は区別しないものとする。

(b-1) ^{13}C NMR スペクトルのシグナル A~D を分子中の各炭素に帰属せよ。

(b-2) ^1H NMR スペクトルのシグナル E~G を分子中の各水素に帰属せよ。

(b-3) 得られた高分子における立体規則性の連鎖がメソ 2 連子の存在割合（確率） P_m のみで表される（ベルヌーイ統計に従う）場合、3 連子のモル分率 $[mm]$, $[mr]$, $[rr]$ を P_m で表せ。

(b-4) 得られた高分子における立体規則性の連鎖の 3 連子のモル分率 $[mm]$, $[mr]$, $[rr]$ が 0.20, 0.50, 0.30 の時、ベルヌーイ統計に従う場合の 2 連子のモル分率 $[m]$, $[r]$ を求めよ。

(b-5) メソ 2 連子の存在割合が、隣の 2 連子が m か r かに依存して変わる場合、立体規則性の連鎖は条件付き確率を用いて、一次マルコフ統計に従って記述される。条件付き確率 $P_{m/r}$ （1 つ前が m の時に r が生成する確率）を 3 連子のモル分率 $[mm]$ と $[mr]$ を使って表せ。

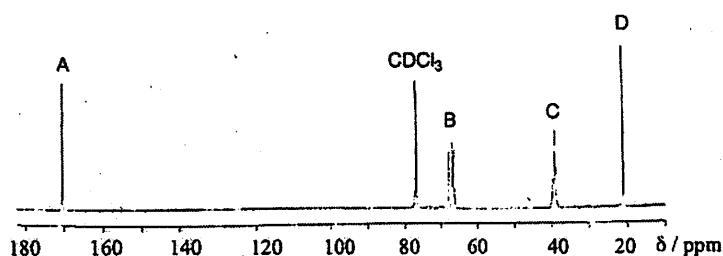


図2. ^{13}C NMR スペクトル (125.8 MHz, CDCl_3)

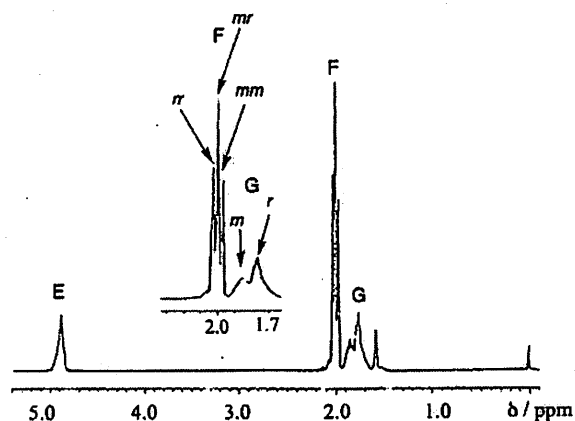
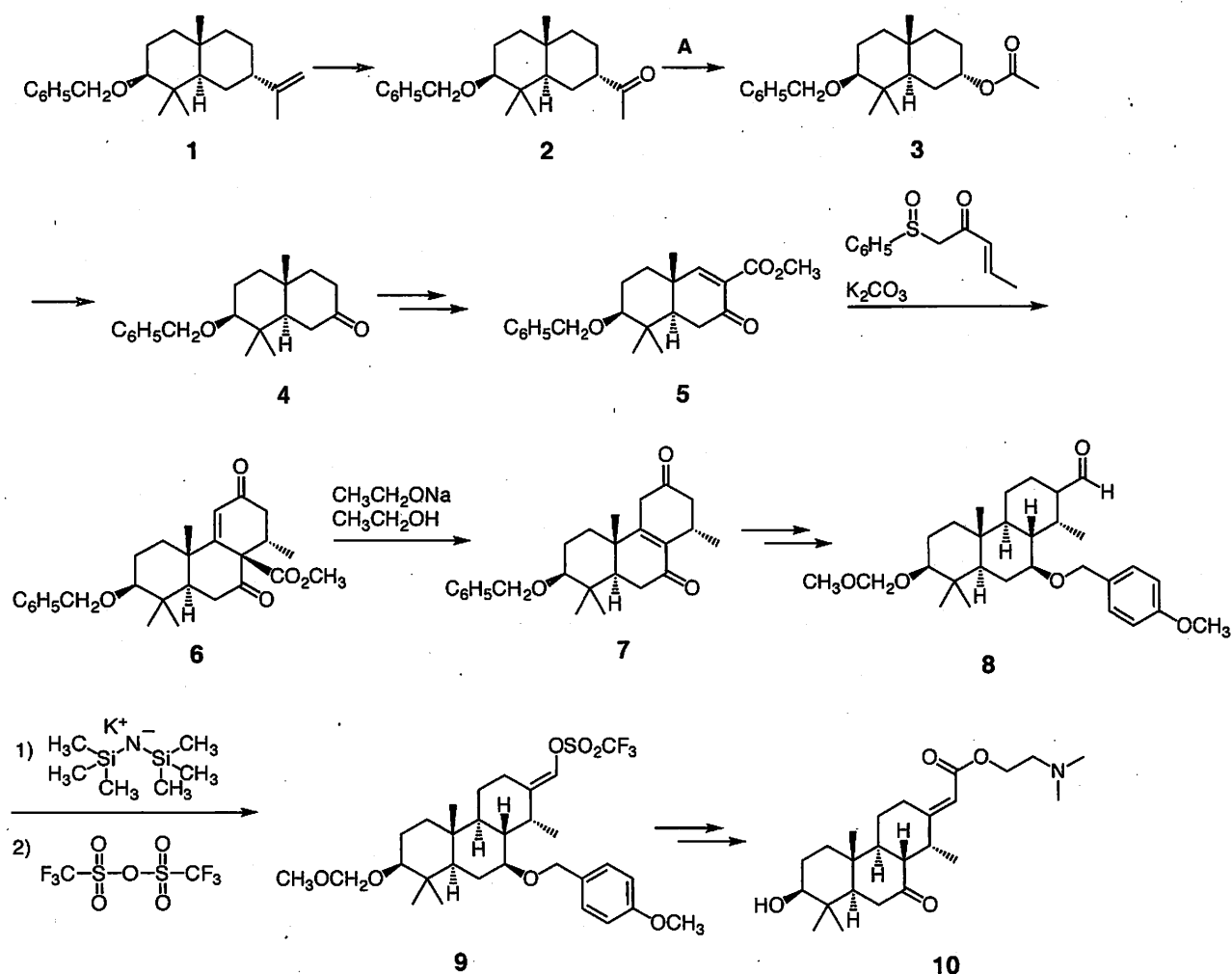


図3. ^1H NMR スペクトル (500 MHz, CDCl_3)

問題 2

化合物 **1** を出発原料とする (+)-cassaine (**10**) の合成経路を次に示す。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** を得るのに必要な反応剤 **A** の構造式を書け。
- (c) 化合物 **3** から化合物 **4** を合成するための反応式を書け。
- (d) 化合物 **5** から化合物 **6** が生成する反応の機構を書け。
- (e) 化合物 **6** から化合物 **7** が生成する反応の機構を書け。
- (f) 化合物 **8** から化合物 **9** が生成する反応の機構を書け。

問題 3

コバルト錯体に関する以下の問に答えよ。

(a) 六配位八面体錯体である $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ (**A**) について考える。ただし、en は ethylenediamine を表し、二座配位子としてコバルトに配位するものとする。

(a-1) 錯体 **A** がとりうるすべての異性体の構造を、それらの立体化学がわかるように図示せよ。

(a-2) 錯体 **A** の Λ 体から $\text{trans}-[\text{Co}(\text{OH}_2)(\text{en})_2\text{Cl}]^{2+}$ (**B**) を与える配位子置換反応の機構を、その中間体を図示して説明せよ。

(b) コバルトカルボニルクラスター錯体について考える。

(b-1) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**C**) と $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (**D**) のクラスター価電子数をそれぞれ記せ。

(b-2) 錯体 **C** の固体状態における赤外吸収スペクトルでは末端および架橋カルボニル配位子に帰属される吸収がそれぞれ観測される。錯体 **C** の構造を図示せよ。

(b-3) メタノール中、錯体 **D** と一当量の NaOCH_3 の反応によりコバルト四核錯体 **E** が得られる。錯体 **E** の赤外吸収スペクトルでは、末端および架橋カルボニル配位子に帰属される吸収に加え、 1640 cm^{-1} に新たな吸収が観測される。錯体 **E** の化学式を配位子の変化がわかるように記せ。

(b-4) $\text{Co}_3(\text{CH})(\text{CO})_9$ (**F**) の赤外吸収スペクトルでは、末端カルボニル配位子に帰属される吸収が観測され、架橋カルボニル配位子に帰属される吸収は見られない。錯体 **F** のクラスター価電子数を記し、その構造を図示せよ。

(b-5) 赤外吸収スペクトルにおける架橋カルボニル配位子の CO 伸縮振動は末端カルボニル配位子の CO 伸縮振動に比べ、高波数、低波数のいずれに観測されるか記せ。また、その理由を説明せよ。

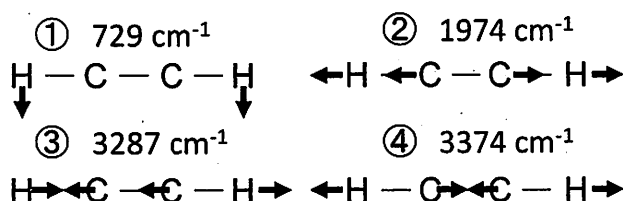
問題 4

アセチレン(C_2H_2)分子に関する以下の問に答えよ。

(a) アセチレン分子の基準振動に関する以下の問に答えよ。

(a-1) アセチレン分子の基準振動モードの数を記せ。

(a-2) ①～④の4つの基準振動モード各々について、ラマンおよび赤外の活性、不活性を、その理由とともに記せ。

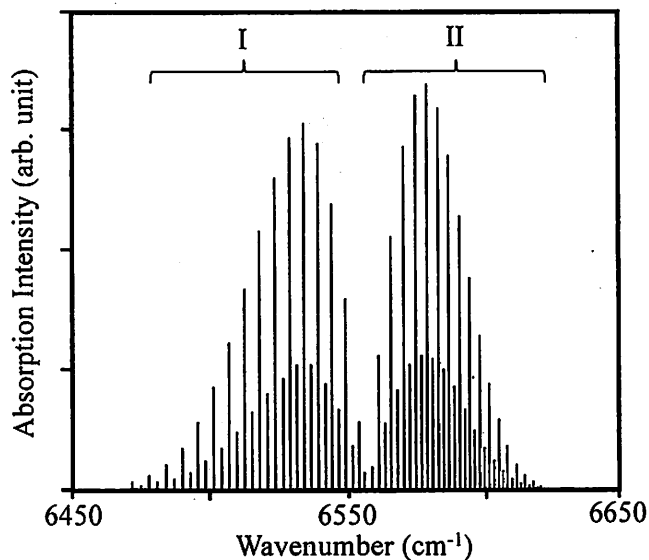


(b) 下図にアセチレン分子の振動回転吸収スペクトルを示す。なお、アセチレン分子の回転状態は2つの水素原子だけに注目して考えればよく、各回転状態の統計的重みは水素分子のそれと同じとする。また、分子全体の核スピン状態は2つの水素原子の核スピンのみに依存するとし、水素原子の核スピン量子数は $1/2$ である。

(b-1) ピーク群 I と II はそれぞれどのような遷移に相当するか。振動量子数変化および回転量子数変化の2つの観点から、I と II の違いが分かるように記せ。

(b-2) 分子全体でとり得る4種の核スピンの状態関数を、核スピン関数 $\alpha(1)$, $\beta(1)$, $\alpha(2)$, $\beta(2)$ を用いて記せ。ただし、 α , β は核スピンの向きを、括弧内の数字はそれぞれ2つの核のスピン座標を表す。

(b-3) ピーク群 I, II とともに、ピーク強度が大きいものと小さいものが交互に現れる理由を記せ。

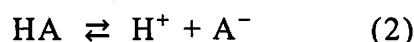
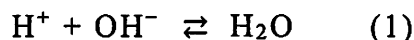


問題 5

弱酸である HA を含む水溶液中での平衡反応に関する以下の問に答えよ。導出の根拠も示すこと。温度は指定がない限り 298 K とする。水の活量は 1 とし、溶質 i の活量 a_i は、 c_i を溶質 i のモル濃度として 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。ただし、水のイオン積 K_w は $K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$ である。

必要があれば、次の値を用いよ。気体定数： $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、298 K における $K_w: 1.00 \times 10^{-14}$ 、298 K における HA の $\text{p}K_a: 4.50$ 、Faraday 定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

- (a) HA 水溶液中では以下の各反応が平衡状態にある。式(1)および(2)の正反応の標準反応 Gibbs エネルギーをそれぞれ求めよ。



- (b) 0.100 mol の HA を水に溶解させ、体積 1.00 L の水溶液を得た。この水溶液の pH を求めよ。

- (c) 式(2)の正反応の標準反応エントロピーは $-3.00 \times 10^2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。この反応の標準反応エンタルピーを求めよ。

- (d) (b) の水溶液の温度を 313 K にした。この水溶液の pH を求めよ。ただし、溶液の体積、式(2)の標準反応エンタルピー、 K_w は 298 K から 313 K の間で変化しないものとする。

- (e) HA およびそのナトリウム塩である NaA をそれぞれ $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ずつ水に溶解させ、体積 1.00 L の水溶液を得た。この水溶液中で金属電極 M を電気化学的に酸化溶解させた。このとき M の酸化溶解に使われた総電荷量は $3.86 \times 10^4 \text{ C}$ であり、その生成物として M^{2+} および $\text{M}(\text{OH})_2$ のみが確認された。それぞれの生成物の物質量を求めよ。ただし、 $\text{M}(\text{OH})_2$ の溶解度積は 2.17×10^{-22} であり、電気化学反応による溶液の pH 変化は無視できるものとする。