

化 学 Ⅱ

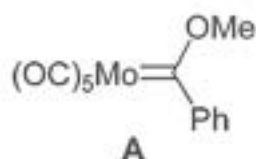
問題ごとに別々の解答用紙を用いて、全問題に解答せよ。
解答用紙に問題番号を明記すること。

問題 1

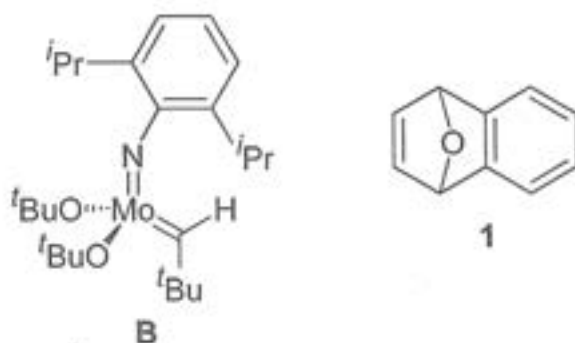
(a) モリブデン錯体に関する以下の問に答えよ。

(a-1) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の構造と点群を書け。

(a-2) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ から錯体 **A** を合成するための反応式を書け。



(a-3) 錯体 **B** を開始剤として化合物 **1** を重合し、ベンズアルデヒドを停止剤としたときに生成するポリマーの構造式を、両末端の構造がわかるように書け。



(a-4) (a-3)の重合はリビング重合であるにもかかわらず、分子量分布の広いポリマーが得られた。その理由を、錯体 **B** の構造と成長末端の構造の違いに基づいて説明せよ。

(次ページにつづく)

(問題 1 のつづき)

- (b) アンモニア水に塩化ニッケル 6 水和物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を溶解させた水溶液に関する以下の間に答えよ。 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{2+}$ における錯形成の全生成定数 β_n ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$)は式(1)で表される。

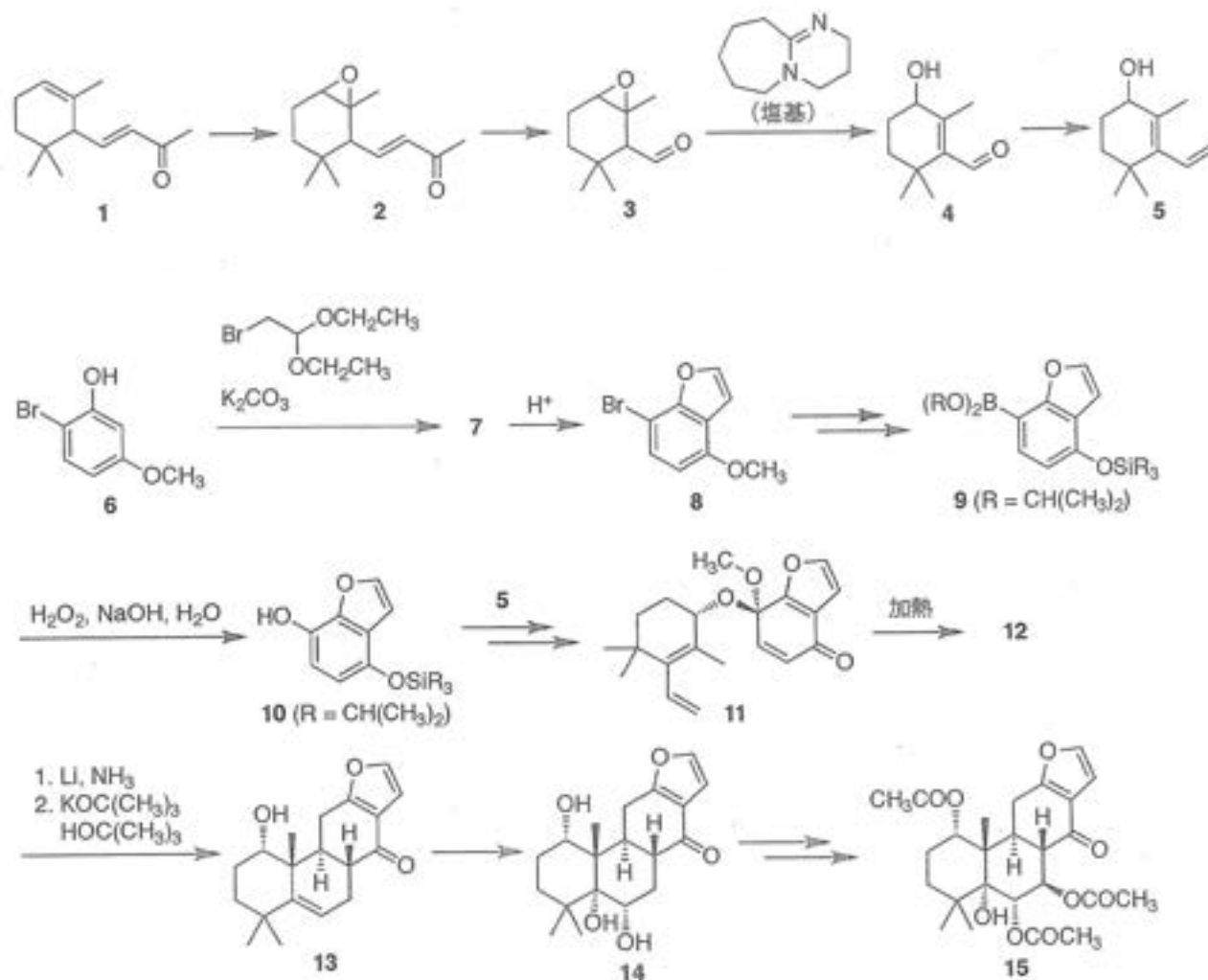
$$\beta_n = \frac{a_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^n}{a_{[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}} a_{\text{NH}_3}^n} \quad (1)$$

ただし、水の活量は 1 とし、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。

- (b-1) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ の濃度を、 NH_3 の濃度 $[\text{NH}_3]$ 、 Ni^{2+} の全濃度 C_{Ni} 、 $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6$ を用いて表せ。
- (b-2) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ ($\text{en} = 1,2\text{-ethylenediamine}$) の全生成定数は、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ の全生成定数よりも大きい。この理由を熱力学的観点から説明せよ。

問題 2

(±)-Norcaesalpinin MC (**15**) の合成経路を下に示す。以下の問に答えよ。



(a) 化合物 **1** から化合物 **2** を得るのに必要な反応剤の構造式を書け。

(b) 化合物 **3** から化合物 **4** に至る反応の機構を書け。

(c) 化合物 **4** から化合物 **5** を得るのに必要な反応剤の構造式を書け。

(d) 化合物 **7** の構造式を書け。

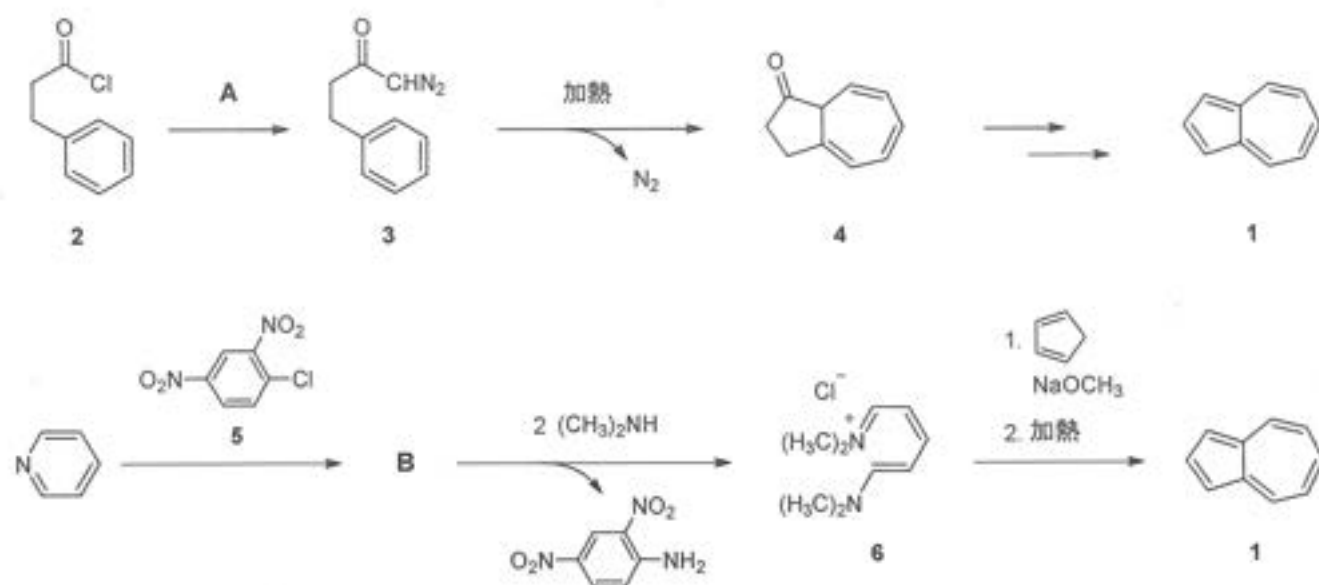
(e) 化合物 **9** から化合物 **10** に至る反応の機構を書け。

(f) 化合物 **12** の構造式を立体化学がわかるように書け。

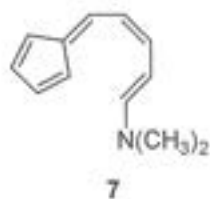
(g) 化合物 **13** から化合物 **14** を得るのに必要な反応剤の化学式を書け。

問題 3

抗炎症作用を示すアズレン（**1**）の2通りの合成方法を下に示す。以下の問に答えよ。



- (a) 反応剤 **A** の共鳴構造式を書け。
- (b) 化合物 **4** は、化合物 **3** から N_2 が脱離して発生するカルペンの分子内反応によって得られる。化合物 **3** から化合物 **4** を合成する反応の機構を書け。
- (c) ピリジンが求電子剤 **5** と反応して化合物 **B** を与える。化合物 **B** の構造式を書け。
- (d) 化合物 **6** から化合物 **1** への変換は化合物 **7** を経由して進行する。化合物 **6** から化合物 **1** に至る反応の機構を書け。



- (e) 化合物 **1** に過剰量のヨウ素を反応させたところ、分子式が $C_{10}H_6I_2$ である生成物を得た。この生成物の構造式を書け。
- (f) 化合物 **1** に1当量のメチルリチウムを反応させ、水を用いて後処理をした。得られる生成物の構造式を書け。

問題 4

以下の問に答えよ。ただし、 p, V, T は圧力、体積、温度、 U, S, H, G, μ は内部エネルギー、エントロピー、エンタルピー、Gibbs エネルギー、化学ポテンシャル、 R は気体定数を表す。

- (a) 一定の温度 T と圧力 p のもとで、 n_1 mol の液体 1 と n_2 mol の液体 2 の混合により理想溶液が得られるとき、成分 i の化学ポテンシャルは次式で表される。

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad i = 1, 2$$

ここで $\mu_i^*(T, p)$ は温度 T と圧力 p の純液体 i の化学ポテンシャル、 x_i は成分 i のモル分率である。

- (a-1) 一定の温度 T と圧力 p のもとで、液体を混合する前の全 Gibbs エネルギーが $n_1 \mu_1^*(T, p) + n_2 \mu_2^*(T, p)$ であることに注意し、混合による Gibbs エネルギー変化 ΔG_{mix} を求めよ。

- (a-2) (a-1) の結果を用いて、この混合による変化 ΔS_{mix} , ΔU_{mix} , ΔH_{mix} を求めよ。

- (b) 理想溶液からずれた溶液の例として、一定の温度 T と圧力 p のもとで n_A mol の液体 A と n_B mol の液体 B の混合により得られ、混合によるエンタルピー変化 ΔH_{mix}^r およびエントロピー変化 ΔS_{mix}^r について以下のように表される正則溶液を考える。

$$\Delta H_{\text{mix}}^r = \Delta H_{\text{mix}}^{\text{ideal}} + RT\beta(n_A + n_B)x_A(1 - x_A)$$

$$\Delta S_{\text{mix}}^r = \Delta S_{\text{mix}}^{\text{ideal}}$$

ここで x_A は成分 A のモル分率、 $\Delta H_{\text{mix}}^{\text{ideal}}$, $\Delta S_{\text{mix}}^{\text{ideal}}$ は理想溶液であるときの混合による変化、 β は成分 A-B 間の相互作用のエネルギーの大きさを表す無次元のパラメータである。ただし、混合比を変える場合は n_A と n_B の和が一定となるように行うものとする。

- (b-1) 混合による Gibbs エネルギー変化 ΔG_{mix}^r を求めよ。

- (b-2) $\beta=2.5$ のとき、 $\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}^r}{\partial x_A^2}$ の x_A に対する正負を述べた上で、 ΔG_{mix}^r が x_A に対して

どのように変化するかを、 ΔG_{mix}^r を縦軸、 x_A を横軸とするグラフの概形を描いて示せ。なお、 ΔG_{mix}^r の正負は判別できるように描くこと。

- (b-3) (b-2) で得られるグラフから、 $\beta=2.5$ のときの溶液の安定な状態について説明せよ。

問題 5

Li 原子、 Li^{2+} イオンのスペクトルに関する以下の問に答えよ。副殻まで考慮した原子軌道を $1s, 2s, 2p$ のように表し、電子配置を $1s^1, 1s^2, 1s^2 2s^1$ のように表す。

(a) Li^{2+} イオンは水素型であり、そのライマン系列のスペクトル線は、最もエネルギーの低いものから順に 740747 cm^{-1} , 877924 cm^{-1} , 925933 cm^{-1} に観測される。

(a-1) Li^{2+} イオンの第一励起状態と第二励起状態のエネルギー差を波数単位で求めよ。導出の過程も記すこと。

(a-2) 877924 cm^{-1} の発光はどの軌道間の遷移に由来するか、該当するものを全て記せ。またその理由を説明せよ。

(a-3) 第一励起状態にある Li^{2+} イオンから電子を取り去るために必要な最低のエネルギーを波数単位で有効数字 4 桁で求めよ。導出の過程も記すこと。

(b) Li 原子は 14903.66 cm^{-1} , 14904.00 cm^{-1} に 2 本の発光スペクトルを示す。これらは $1s^2 2p^1$ から $1s^2 2s^1$ への電子配置の変化に由来するスペクトル線である。

(b-1) $1s^2 2p^1$ に対して可能な項の記号を以下の例に倣って全て記せ。導出の過程も記すこと。 例： $^2S_{1/2}$

(b-2) スピン-軌道相互作用のエネルギー $\bar{E}_{l,s,j} [\text{cm}^{-1}]$ は次式で与えられる。 j は全角運動量量子数、 l は軌道角運動量量子数、 s はスピン量子数であり、 $\bar{A} [\text{cm}^{-1}]$ はスピン-軌道カップリング定数である。

$$\bar{E}_{l,s,j} = \frac{1}{2} \bar{A} \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}$$

Li 原子に対する $\bar{A}$ を有効数字 2 桁で求めよ。導出の過程も記すこと。

(b-3) スピン-軌道相互作用の大きさは核電荷の増大にともなってどのように変化するか。根拠とともに記せ。