

## 化学Ⅱ

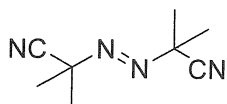
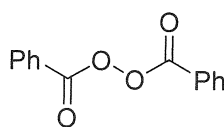
問題ごとに別々の解答用紙を用いて、全問題に解答せよ。  
解答用紙に問題番号を明記すること。

## 問題 1

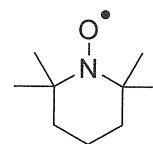
スチレンの重合に関する以下の問に答えよ。



スチレン

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル  
(AIBN)

過酸化ベンゾイル

2,2,6,6-テトラメチル  
ピペリジン 1-オキシル

- (a) 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤に用い、スチレンを重合した。再結合（2つの成長ラジカル同士の結合）で重合が停止したポリスチレンの構造式を末端基構造を含めて書け。
- (b) AIBN の代わりに過酸化ベンゾイルを開始剤に用いてスチレンを重合したところ、開始剤効率が向上した。開始反応の反応式を使って、その理由を説明せよ。
- (c) スチレン、過酸化ベンゾイル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシルの混合物を 80 °C で反応させると、分子式  $C_{24}H_{31}NO_3$  の化合物 **1** が得られた。化合物 **1** の構造式を書け。
- (d) 化合物 **1** とスチレンの混合物を 130 °C で反応させると、リビング重合が進行し、分子量分布の狭いポリスチレンが得られた。
- (d-1) この反応で再結合が抑制される理由を説明せよ。
- (d-2) この反応において、成長末端が“生きている”ことは、どのような実験で証明すればよいかを説明せよ。

## 問題 2

ハロゲンを有するベンゼン誘導体 **A** と分子式が  $C_5H_8O_2$  である化合物 **B** から、分子式が  $C_{12}H_{14}O_2$  である化合物 **C** が得られる。以下の問に答えよ。

(a) 図1と図2はそれぞれ化合物 **A** の電子イオン化 (EI) 質量スペクトルと  $^1H$  NMR スペクトルである。

(a-1) 図1において、 $m/z$  170 に化合物 **A** の分子イオンピークが観測された。分子イオンピークとその同位体ピークから化合物 **A** に含まれるハロゲンの種類を特定し、その根拠とともに記せ。

(a-2) 図2をもとに、化合物 **A** のベンゼン環に結合している置換基の数および位置を記せ。

(a-3) 化合物 **A** の構造式を書け。

(b) 図3は化合物 **B** の  $^1H$  NMR スペクトルである。また、化合物 **B** の赤外吸収スペクトルにおいて  $1728\text{ cm}^{-1}$  に強い吸収が観測された。

(b-1) 図3において、6.5 ppm から 5.7 ppm に観測される一連のシグナル(④、⑤、⑥)はエテニル(ビニル)基のプロトンである。シグナル(④、⑤、⑥)をエテニル基のそれぞれのプロトンに帰属し、図3に示す化学シフト値を用いてそれぞれのプロトンの間のスピン-スピン結合定数 [Hz] を示せ。

(b-2) 化合物 **B** の構造式を書き、その構造決定の根拠を記せ。

(c) 図4は化合物 **C** の  $^1H$  NMR スペクトルである。また、化合物 **C** の赤外吸収スペクトルにおいて  $1716\text{ cm}^{-1}$  に強い吸収が観測された。図4におけるシグナル⑨、⑩、⑪、⑫の帰属を記し、化合物 **C** の構造式を書け。

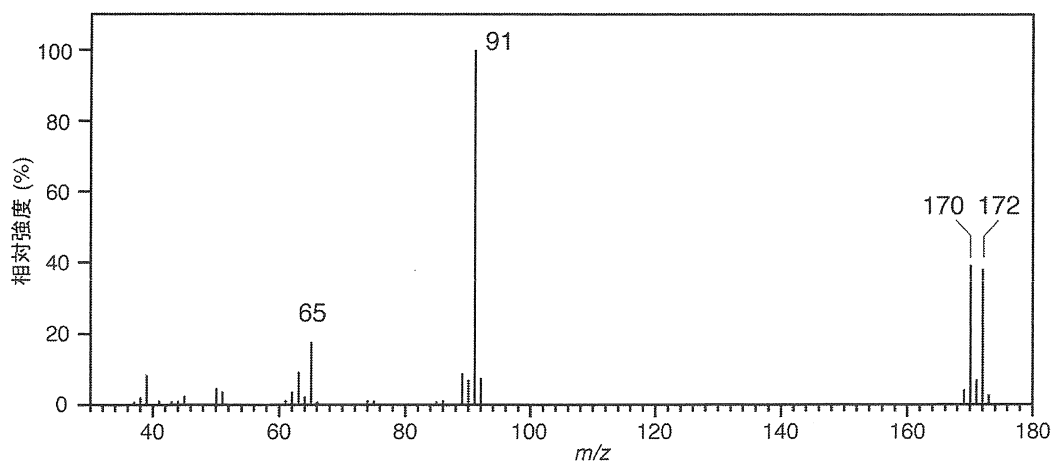


図1 化合物 **A** の電子イオン化 (EI) 質量スペクトル

(次ページにつづく)

(問題2のつづき)

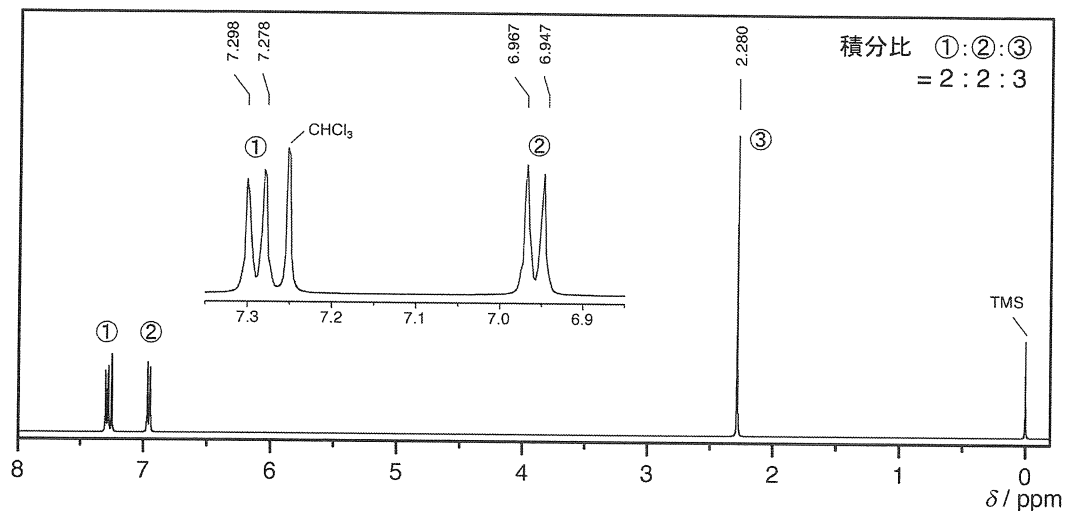


図2 化合物 **A** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

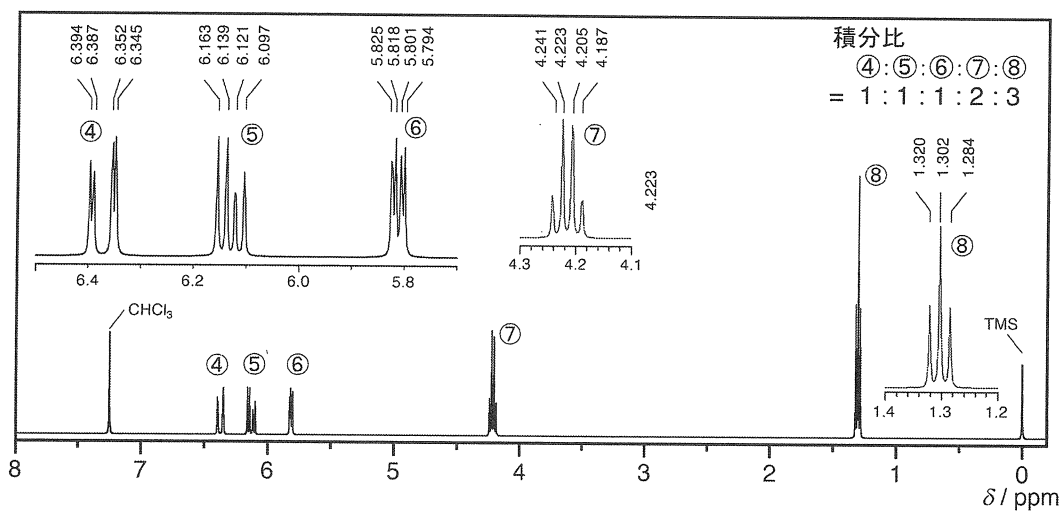


図3 化合物 **B** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

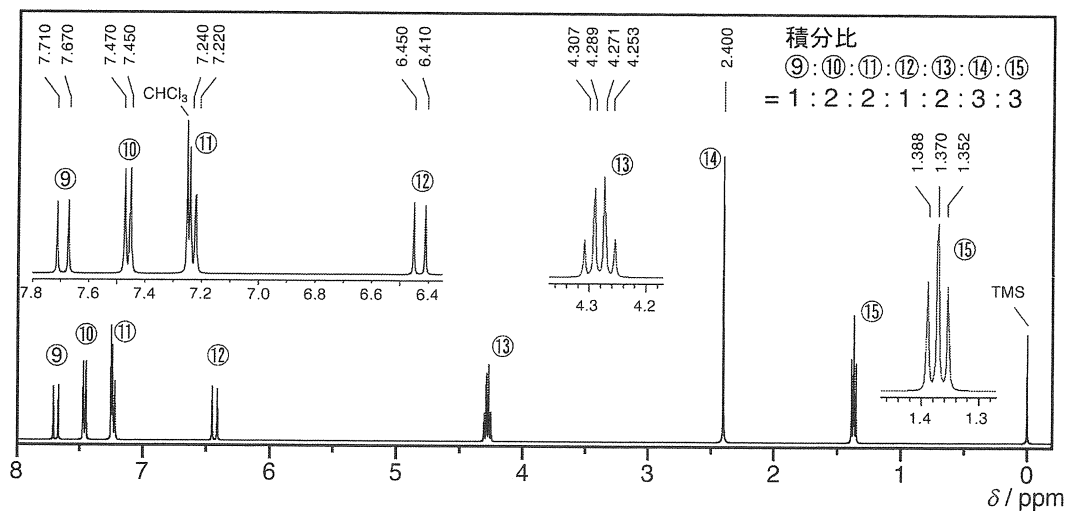


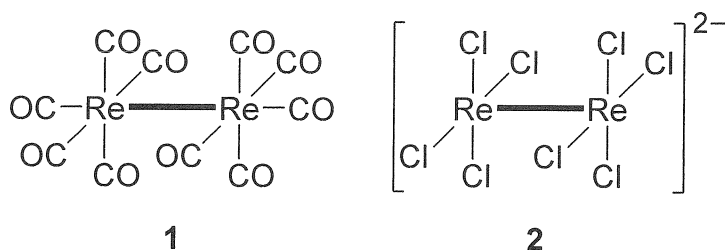
図4 化合物 **C** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

## 問題 3

(a) 金属マンガンと塩酸の反応により  $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  が得られる。また、 $\text{KMnO}_4$  とアセチルアセトンの反応により  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  (acac = アセチルアセトナト) が得られる。 $\text{Mn}(\text{acac})_3$  の還元により  $\text{Mn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  が得られる。以下の問に答えよ。

- (a-1)  $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  のマンガンの酸化数を記せ。
- (a-2)  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  は、正八面体から歪んだ立体構造をとる。歪む理由を d 電子配置を示し説明せよ。
- (a-3)  $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ,  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  および  $\text{Mn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  の可能な立体構造をすべて記し、立体構造がわかるようにそれらの化合物を命名せよ。
- (a-4)  $\text{KMnO}_4$  は、525 nm に強い吸収をもつ。この吸収はどのような遷移に帰属されるか記せ。

(b) レニウム化合物  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (1) および  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  (2) について以下の問に答えよ。



- (b-1) 錯体 1 と錯体 2 の太線は金属間結合を示す。それぞれの Re-Re の結合次数を求めよ。
- (b-2) 錯体 1 と臭素の反応により得られる錯体 3 の立体構造を記せ。
- (b-3) 錯体 1 とシクロペンタジエンの熱反応により、水素の発生を伴って錯体 4 が得られる。錯体 4 は、 $2020 \text{ cm}^{-1}$  と  $1925 \text{ cm}^{-1}$  に吸収をもつ。錯体 4 の立体構造を記せ。

## 問題 4

ホルムアルデヒドの分子軌道に関する以下の間に答えよ。なお、ホルムアルデヒド分子は平面構造であるとし、 $xyz$  直交空間座標上に、 $C=O$  軸を  $y$  軸方向、分子面を  $xy$  平面と平行になるように分子をおく。

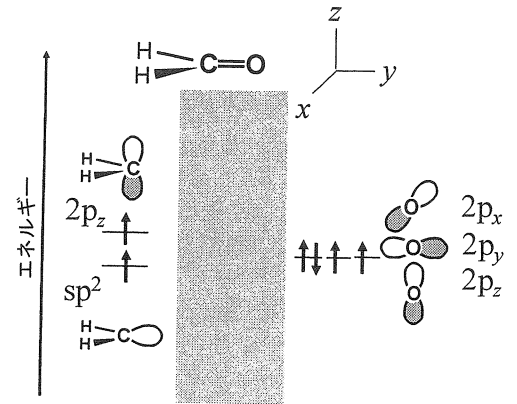


図 1

- (a) 炭素原子の  $sp^2$  混成軌道と  $2p_z$  軌道、および酸素原子の  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  軌道 (図 1) をもとに、分子全体に形成される分子軌道 ( $n$ ,  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$  軌道) を考える。

(a-1) 非結合性の  $n$  軌道は、どの軌道がもととなるか理由とともに記せ。

(a-2) 図 2 (エチレン) の例に従い、図 1 に示す 5 つの軌道から形成される 5 つの分子軌道のエネルギー準位を図示し、属性 ( $\pi$ ,  $\pi^*$  など) と軌道の位相および基底状態の電子配置を示せ。ただし、形成される分子軌道のうち、 $\sigma$ ,  $\sigma^*$  軌道はそれぞれ最低、最高エネルギー値をもつ。なお、図 2 においては、エチレンの分子面を  $xy$  平面に平行になるようにおいている。

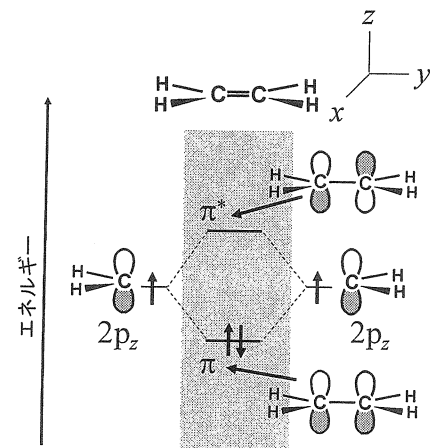


図 2

- (b)  $\pi$  および  $\pi^*$  軌道のエネルギーをヒュッケル法を用いて求めよ。ただし、 $\pi$  および  $\pi^*$  軌道を構成する酸素原子および炭素原子の波動関数のクーロン積分はそれぞれ  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  とし、それらの間の共鳴積分は  $\beta$ 、すべての重なり積分はゼロとせよ。

(c) ホルムアルデヒドは、 $n \rightarrow \pi^*$  遷移に帰属される光吸収を 290 nm にもつ。この電子遷移に関する以下の間に答えよ。

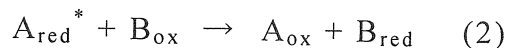
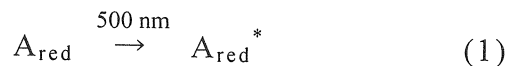
(c-1)  $\pi$  および  $\pi^*$  軌道について、それぞれ規格化された波動関数を記せ。ただし、 $\pi$  および  $\pi^*$  軌道を構成する炭素原子および酸素原子の規格化された波動関数をそれぞれ  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  とせよ。

(c-2)  $\pi$  および  $\pi^*$  それぞれの軌道における炭素原子と酸素原子の電子密度比を記せ。

(c-3) (c-2) の結果に基づき、この  $n \rightarrow \pi^*$  遷移によって分子全体における電荷の偏りがどのように変化するか述べよ。

## 問題 5

波長 500 nm に吸収をもつ分子  $A_{\text{red}}$  が関与する以下の光反応系を考える。



ここで、 $A_{\text{red}}^*$  は  $A_{\text{red}}$  の励起状態、 $A_{\text{ox}}$ 、 $B_{\text{ox}}$ 、 $C_{\text{ox}}$  は、それぞれ  $A_{\text{red}}$ 、 $B_{\text{red}}$ 、 $C_{\text{red}}$  の 1 電子酸化体を表す。いま、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  の  $A_{\text{red}}$  を含む光路長 1.0 cm の試料水溶液に、強度 10 mW、波長 500 nm の単色光を 10 秒間照射したところ、新たに  $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$  の  $B_{\text{red}}$  が生成した。このときの光の透過率は 0.10 であり、系に吸収された光は全て  $A_{\text{red}}$  の励起に使用された。なお、この光照射の間、反応速度および温度は一定であり、 $A_{\text{red}}$  の濃度は  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  と考えてよい。また、式(2)および(3)以外の電子移動反応は起こらないものとする。

以下の問に答えよ。必要があれば、次の値を用いよ。

温度： $T = 298 \text{ K}$ 、気体定数： $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、Faraday 定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、Avogadro 数： $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、Planck 定数： $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、光速： $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

- (a)  $B_{\text{ox}}$  および  $B_{\text{red}}$  の標準生成 Gibbs エネルギーは、それぞれ  $-1.24 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-1.12 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。酸化還元対  $B_{\text{ox}}/B_{\text{red}}$  の標準電極電位  $E^\circ$  を求めよ。
- (b) 500 nm の照射光は Beer-Lambert の法則に従って  $A_{\text{red}}$  に吸収された。この波長における  $A_{\text{red}}$  のモル吸収係数  $\varepsilon [\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$  を求めよ。
- (c)  $A_{\text{red}}$  が吸収した光子数に対する生成した  $B_{\text{red}}$  の分子数の比を求めよ。
- (d) 光をさらに長時間照射したとき、酸化還元対  $B_{\text{ox}}/B_{\text{red}}$  の電極電位と  $C_{\text{ox}}/C_{\text{red}}$  の電極電位の差はどのように変化するか、理由とともに簡潔に述べよ。