

問題 27 無機ポリマー：ポリリン酸イオンとポリシリコン

長鎖分子を持つ単体を形成できる元素は数少ない。

1. その原子が直鎖状の（または直鎖状に近い）鎖状分子（長さ 10 原子以上）を持つ単体を形成し得るような元素の例を 3 つ挙げよ。

このような長鎖の単体はそれほど一般的ではない。しかし、多くの元素が複数の元素を含んだ長鎖分子を作ることができる。高分子化した無機ポリリン酸イオンはその一例である。この化合物はオルトリン酸イオン残基から成る直鎖上ポリマーである。このようなポリマーを作る一つの方法としては縮合反応がある。

2. オルトリン酸イオンモノマーから二リン酸イオンが生成する縮合反応を記せ。
3. 一般的に縮合反応は可逆である。モノマーも含めて重合度の異なるポリリン酸イオン種が速度論的に区別できないと仮定して、リン酸イオンオリゴマーどうしの縮合反応の平衡定数を数式の形で記せ。それぞれのポリリン酸イオンはイオン一つに対し一つのプロトンとしか結合していない状態で存在すると仮定せよ（つまり $\text{PO}_3\text{OH}^{(n-1)-}$ と表記してよい）。
4. 下記に示す長鎖ポリリン酸の合成経路のうち、エネルギー的に最も起こりやすいものと最も起こりにくいものを選べ。P-O 結合が高エネルギー結合であることを考慮すること（例えば、アデノシン三リン酸がアデノシン二リン酸と無機リン酸イオンに加水分解するときの ΔG° は約 -31 kJ/mol である）。
 - i) 1M の H_3PO_4 水溶液中、室温で H_3PO_4 が縮合する
 - ii) 高濃度の H_3PO_4 溶液中、室温で H_3PO_4 が縮合する
 - iii) 高温条件で、 H_3PO_4 とジクロロリン酸 HPO_2Cl_2 との縮合反応を行う

縮合反応の平衡定数は高分子量の生成物を得るには小さすぎることが多い。一方、反応が速すぎて制御が複雑になる縮合反応もある。このような欠点を克服するため、縮合した化学種を対応する前駆体から反応系内で調製する方法が開発されている。

5. 化合物 $C_2Cl_3H_5Si$ の構造式を異性体を含めてすべて描け。ただし、どの化合物も Si-H 結合は持たないものとする。これらの化合物の（水存在下の）縮合反応により長鎖分子が生成する反応スキームを記せ。生成物の主鎖を構成する原子は何か。
6. 質問 5 の $C_2Cl_3H_5Si$ の異性体のうち直鎖状の縮合生成物のみを与えるのはどれか。全ての反応が 100% 完結すると仮定した場合の最終縮合生成物の構造を描け。水和反応や縮合反応が不完全であることによって、さらにどのような官能基が見られる可能性があるか。
7. 質問 5 で示した $C_2Cl_3H_5Si$ の異性体のうち質問 6 で選ばなかったものが縮合するときに、主鎖に枝分かれが生じる様子を描いた反応スキームを記せ。