

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

酸化還元対 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen = 1,10-フェナントロリン) の水溶液に関する以下の問に答えよ。ただし、温度は 298 K、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。導出の過程も示すこと。

必要があれば、次の値を用いよ。

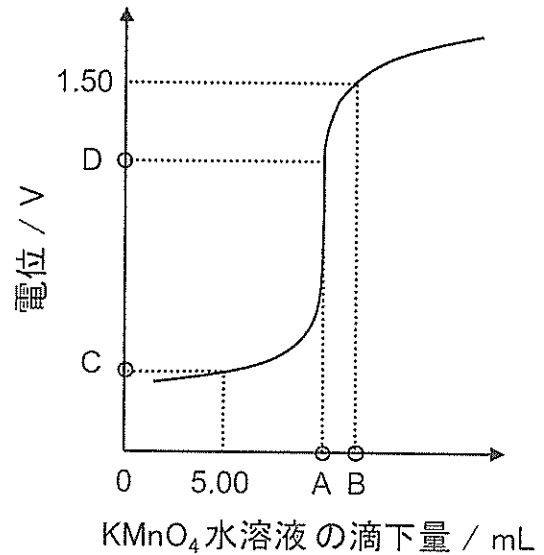
気体定数: $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、Faraday 定数: $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

- (a) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は波長 510 nm に吸収極大を示し、そのモル吸光係数は $1.11 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ を含む光路長 1.00 cm の試料水溶液の 510 nm の単色光の透過率が 5.00% であった。このときの $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の濃度を求めよ。ただし、510 nm には $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ のみが吸収をもち、照射光は Beer-Lambert の法則に従って吸収されるとする。
- (b) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ のモル濃度比が 1:9 のときの酸化還元対 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の電極電位を求めよ。なお、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ が $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ に還元される半反応の標準反応 Gibbs エネルギーは、 -102 kJ mol^{-1} である。

(次ページにつづく)

(問題1のつづき)

(c) pH=0 に調整した $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 水溶液 1.00 L に $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 水溶液を加えていった場合の滴定曲線を図に示す。以下の問に答えよ。ただし、 KMnO_4 水溶液を加えることによる溶液の体積および pH の変化は無視できるものとする。また、この滴定において、 KMnO_4 は Mn^{2+} に還元され、酸化還元対 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ の標準電極電位は 1.51 V である。



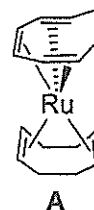
- (c-1) この酸化還元滴定の反応の平衡定数を求めよ。また、求めた平衡定数に基づき、 KMnO_4 がこの酸化還元滴定の酸化剤として適している理由を説明せよ。
- (c-2) 図に示す A, D は、それぞれ当量点における滴下量と電位である。A および D の値を求めよ。
- (c-3) 図に示す B の滴下量と C の電位の値を求めよ。

問題 2

- (a) 密閉容器内での反応 $A \rightleftharpoons B + C$ について、温度 T_0 で化学平衡にある系の温度をわずかに高い T に温度ジャンプさせて一定に保ち、新たな化学平衡に達する緩和時間を測定した。なお、温度 T におけるこれらの正反応および逆反応の速度定数を、それぞれ k_+ , k_- とする。
- (a-1) 温度 T で化学平衡に達したときの各物質の平衡濃度をそれぞれ $c_A(\infty)$, $c_B(\infty)$, $c_C(\infty)$ とすると、新しい平衡濃度からのずれ x を用いることで、温度ジャンプ後の濃度は $c_A(t) = c_A(\infty) + x$, $c_B(t) = c_B(\infty) - x$, $c_C(t) = c_C(\infty) - x$ と表すことができる。温度ジャンプ後の $c_A(t)$ の時間微分 $\frac{dc_A(t)}{dt}$ が x に比例する式で表せることを示せ。導出の過程も示すこと。なお、 x は各平衡濃度に比べて十分小さいので、 x^2 の項はゼロとして良い。
- (a-2) (a-1) で導出した式を用いることで、温度ジャンプ後に新たな化学平衡に達する緩和の時定数 τ を k_+ , k_- , $c_B(\infty)$, $c_C(\infty)$ を用いて表せ。
- (b) 希薄水溶液中での反応 $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ について、温度 T_0' で化学平衡にある系の温度をわずかに高い T' に温度ジャンプさせて一定に保ち、新たな化学平衡に達する緩和時間を測定したところ、その時定数は 7.61×10^{-9} s であった。なお、温度 T' におけるこれらの正反応および逆反応の速度定数を、それぞれ k_{1+} , k_{1-} とする。また、温度 T' におけるこの反応の濃度平衡定数は 3.20×10^{-7} 、新たな化学平衡におけるアンモニアの平衡濃度は $c_{\text{NH}_3}(\infty) = 0.150 \text{ mol L}^{-1}$ であった。
- (b-1) 温度ジャンプ後に新たな化学平衡に達する緩和の時定数 τ_1 を k_{1+} , k_{1-} 、および新たな化学平衡における各物質の平衡濃度 $c_{\text{NH}_3}(\infty)$, $c_{\text{H}_2\text{O}}(\infty)$, $c_{\text{NH}_4^+}(\infty)$, $c_{\text{OH}^-}(\infty)$ を用いて表せ。ただし、温度ジャンプ直後においても、これらの平衡濃度からの濃度のずれは各平衡濃度に比べて十分小さい。
- (b-2) 速度定数 k_{1+} , k_{1-} の値を求めよ。導出の過程も示すこと。

問題 3

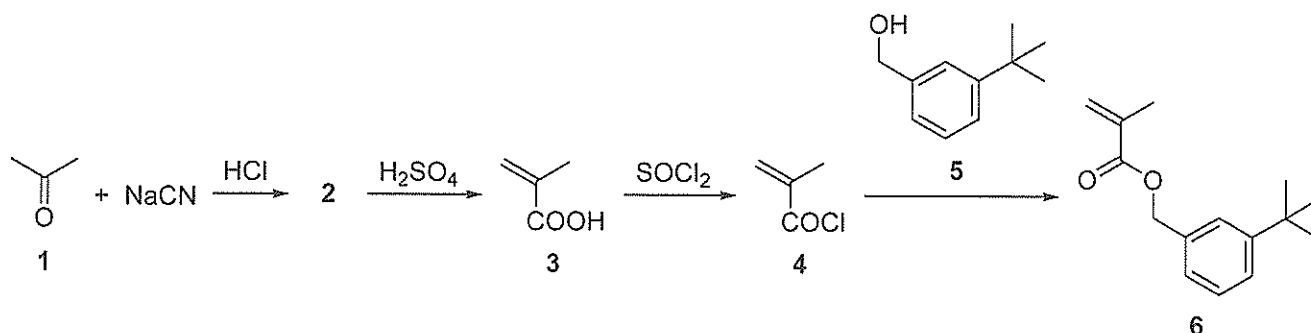
(a) 錯体 **A** は η^6 -1,3,5-cyclooctatriene (η^6 -COT) と η^4 -1,5-cyclooctadiene (η^4 -COD) を配位子とするルテニウム錯体である。以下の問に答えよ。



- (a-1) 錯体 **A** のルテニウムの酸化数を記せ。
- (a-2) 錯体 **A** と一酸化炭素の反応により η^6 -COT が解離し、3分子の一酸化炭素が配位した錯体 **B** が得られた。錯体 **B** の構造をその立体がわかるように記せ。
- (a-3) 錯体 **B** と過剰量の一酸化炭素の反応により、 η^4 -COD が解離し、三核ルテニウム錯体 **C** が得られた。錯体 **C** の化学式を記せ。
- (a-4) 錯体 **A** と過剰量の *tert*-butylisocyanide (CN^tBu) の反応により、 η^6 -COT と η^4 -COD の両方が解離し、 CN^tBu のみが配位した単核ルテニウム錯体 **D** が得られた。錯体 **D** の構造をその立体がわかるように記せ。
- (a-5) 2当量の tricyclohexylphosphine (PCy_3) 存在下、錯体 **A** と水素分子の反応により $\text{Ru}(\text{H})_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ (**E**) を得た。錯体 **E** の構造をその立体がわかるように記せ。また、ルテニウムと水素分子との η^2 相互作用を図を用いて説明せよ。
- (b) イリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ (**F**) はメタノールと一酸化炭素から酢酸を合成する反応の触媒として働く。この触媒反応には水と HI が使われる。以下の問に答えよ。
- (b-1) 水とヨウ化物イオンの役割を説明せよ。
- (b-2) 触媒反応の中間体としてイリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ (**G**) が含まれる。錯体 **G** の構造をその立体がわかるように記せ。
- (b-3) 錯体 **G** と一酸化炭素の反応により錯体 **H** が生成する。錯体 **H** の赤外吸収スペクトルにおいて 2105 cm^{-1} と 2057 cm^{-1} と 1670 cm^{-1} に三つの吸収が観測された。錯体 **H** の構造をその立体がわかるように記せ。

問題 4

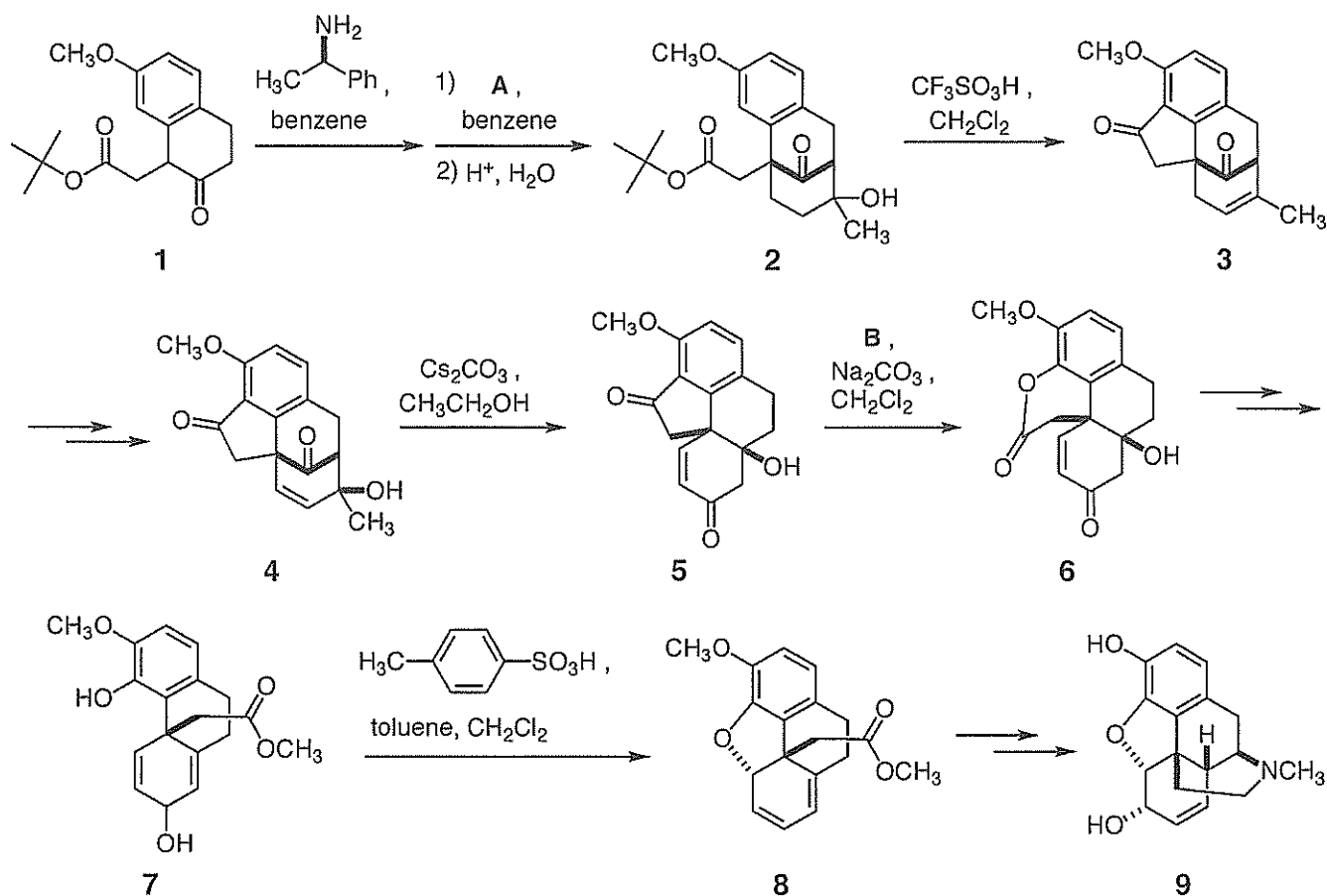
メタクリル酸エステル **6** に関する以下の問に答えよ。



- (a) 化合物 **2** の構造式を書け。
- (b) 化合物 **3** から化合物 **4** が生成する反応の機構を書け。
- (c) *tert*-ブチルベンゼンから化合物 **5** を合成するための反応式を書け。
- (d) フェニルリチウムを開始剤として化合物 **6** のアニオン重合を行ったところ、得られた高分子の一部はバックバイティングで重合が停止したものであった。その高分子の構造式を両末端の構造がわかるように書け。
- (e) アニオン重合により、化合物 **6** とアクリロニトリル ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) の AB 型ブロック共重合体を合成するとき、どちらを先に重合すれば良いか、理由とともに書け。

問題 5

化合物 **1** を出発原料とする (-)-morphine (**9**) 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** を得るのに必要な化合物 **A** の構造式を書け。

(b) 化合物 **2** から化合物 **3** が生成する反応の機構を書け。

(c) 化合物 **4** から化合物 **5** が生成する反応の機構を書け。

(d) 化合物 **5** から化合物 **6** を得るのに必要な反応剤 **B** の構造式を書け。

(e) 化合物 **7** から化合物 **8** が生成する反応の機構を書け。