

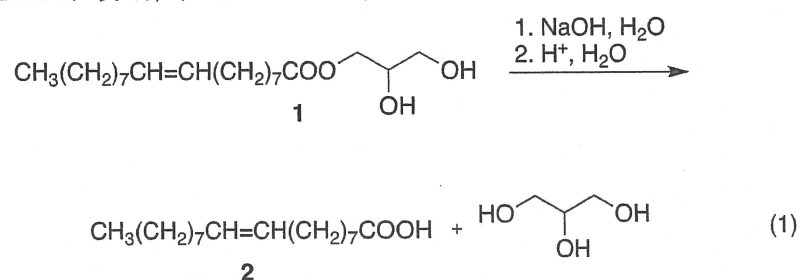
化 学 Ⅰ

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) 化合物 **1** を加水分解することで、カルボン酸 **2** とグリセロールが得られる。

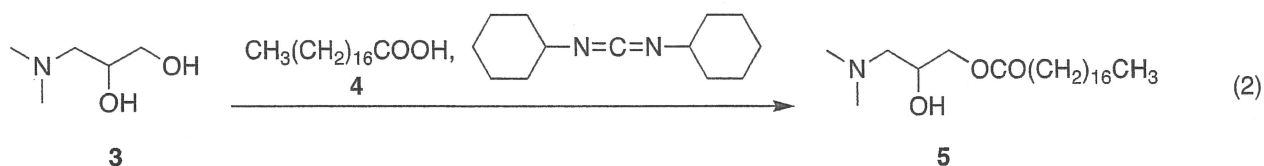
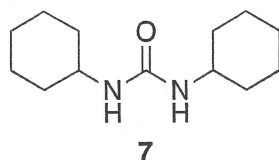


(a-1) 反応式(1)の機構を書け。

(a-2) カルボン酸 **2** を臭素と反応させたところ、(9*R*,10*R*)-dibromooctadodecanoic acid および(9*S*,10*S*)-dibromooctadodecanoic acid が得られた。反応の機構を説明し、カルボン酸 **2** の立体配置を答えよ。

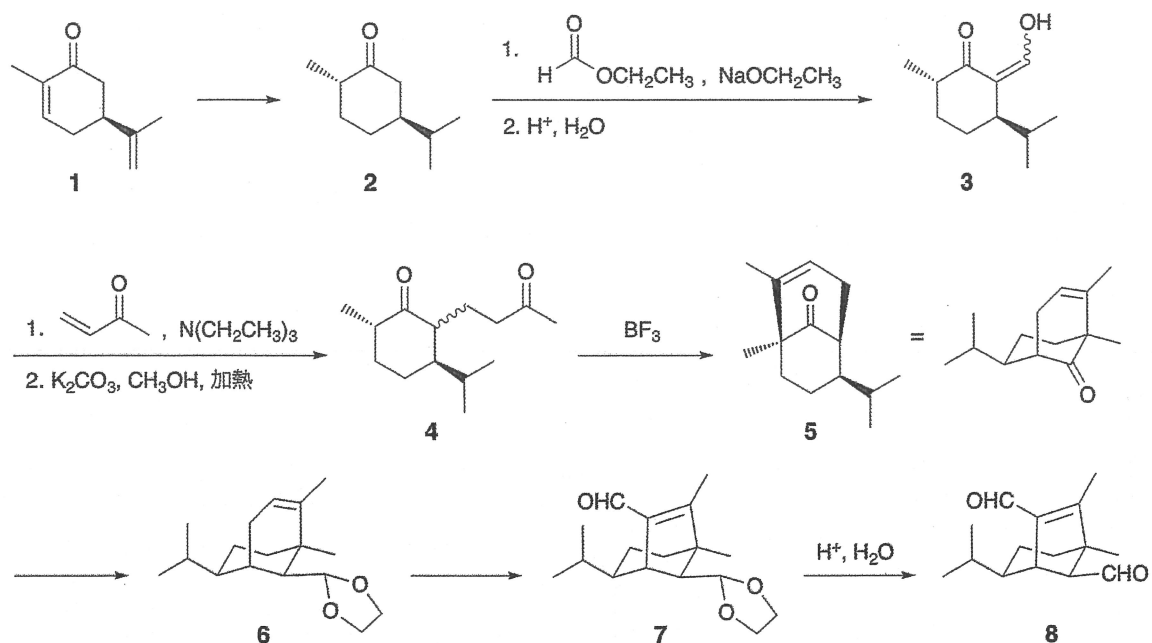
(次ページにつづく)

(問題 1 のつづき)

(b) 化合物 **5** の合成を考える。(b-1) 2-propen-1-ol を出発物質として化合物 **3** を合成するための反応式を書け。(b-2) 反応式(2)では、まずカルボン酸 **4** と *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide の反応により化合物 **6** が生成する。化合物 **6** の構造式を書け。(b-3) 化合物 **3** と化合物 **6** が反応することで、化合物 **5** および *N,N'*-dicyclohexylurea (**7**) が生成する。この反応の機構を書け。(b-4) (b-3)の反応において、触媒量の 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP)を添加すると、DMAP が求核剤として化合物 **6** と反応し、化合物 **5** の生成が促進される。この反応の機構を書け。(b-5) 化合物 **6** は時間の経過とともに熱力学的により安定な尿素誘導体 **8** へ異性化し、カルボン酸のエステル化反応が進行しなくなる。化合物 **8** の構造式を書け。

問題 2

Helminthosporal (**8**) の合成経路を次に示す。以下の間に答えよ。ただし、 $\sim$ は立体化学が不明であることを表す。



- (a) 化合物 **1** と化合物 **2** の赤外吸収スペクトルで、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮の振動数がより小さいのはどちらか。理由とともに答えよ。
- (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 **3** から化合物 **4** が生成する反応の機構を書け。
- (d) 化合物 **6** から化合物 **7** を合成するための反応式を書け。
- (e) 化合物 **7** から化合物 **8** が生成する反応の機構を書け。

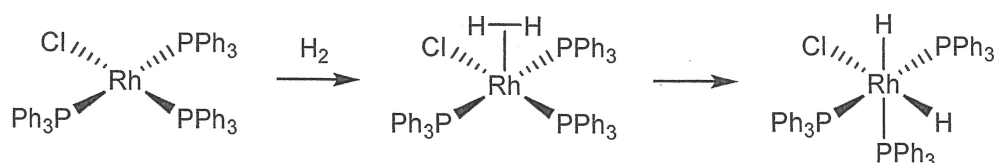
問題 3

(a) 遷移金属錯体に関する以下の問に答えよ。

(a-1) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ に対し 1 当量の NH_3 および 1 当量の NO_2^- をこの順に反応させて得られる $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)]^-$ (錯体 **A**) と、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ に対し 1 当量の NO_2^- および 1 当量の NH_3 をこの順に反応させて得られる $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)]^-$ (錯体 **B**) の構造は異なる。 NO_2^- は窒素原子で配位する。錯体 **A** および **B** の構造を記せ。また、その答えに至った理由を書け。

(a-2) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ と $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ の立体構造は異なる。 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ の不対電子数を記せ。また、その答えに至った理由を書け。

(a-3) 下記の反応式に示される 3 つのロジウム錯体におけるロジウムの酸化数および価電子数をそれぞれ記せ。



(a-4) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 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。

(b) 以下の物質の組み合わせについて、不等号 (>) を用いて、Brønsted 酸として酸性度の高い順に記せ。

(b-1) HClO_3 , HClO_2 , HClO

(b-2) H_2O , $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

(c) I^- と I_2 の反応により I_3^- が得られる。

(c-1) この反応における Lewis 酸および Lewis 塩基を答えよ。

(c-2) I_3^- の構造を VSEPR (原子価殻反発) モデルに基づき、非共有電子対も含めて立体がわかるように記せ。

問題 4

生成物がその反応を促進する自触媒作用に関する以下の問に答えよ。

(a) 反応 $A \longrightarrow P$ には自触媒作用があり、その反応速度 v は A および P の濃度に比例し、 k を速度定数として $v = k[A][P]$ で表されたとする。一定温度に保たれた容器内で、反応開始時 ($t = 0$) の A および P の濃度 $[A]_0$, $[P]_0$ からこの反応が進行する (ただし、 $[A]_0 > [P]_0$ である)。

(a-1) 反応速度 v は、 P の濃度が大きくなるに従って増加し、極大値をとってから減少する。 $[A]_0$, $[P]_0$, k を用いて v を表す式を導いた上で、横軸を $[P]$ 、縦軸を v とするグラフを、 $[P]$ の取り得る濃度範囲で描け。なお、濃度範囲の端点および反応速度が極大となる点は、各軸の値を書き入れよ。

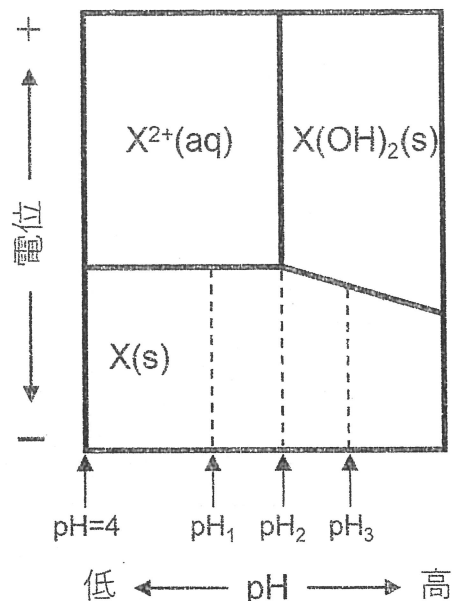
(a-2) 反応速度が $v = \frac{d[P]}{dt}$ であることから、 kt を $[A]_0$, $[P]_0$, $[A]$, $[P]$ で表す式を導け。

(a-3) 反応速度 v が極大となる時間 t' を $[A]_0$, $[P]_0$, k を用いて表せ。

(b) (a) の系と同じ温度で一定に保たれた別の容器内で、反応 $A \longrightarrow P$ が自触媒作用がなく進行し、 k_1 を速度定数として、反応速度が $v_1 = k_1[A]$ の一次反応で表されたとする。反応開始時 ($t = 0$) の濃度は (a) と同様に $[A]_0$, $[P]_0$ で、反応開始時の速度 (初速度) は (a) の反応の初速度と等しかった。同じ生成物濃度において反応速度を比べたとき、(a) の反応の反応速度とこの反応の反応速度との差 $v - v_1$ が最大となる P の濃度を求めよ。

問題 5

右図は、ある金属 X に関して、X, X^{2+} , $X(OH)_2$ の活量がそれぞれ 1 の状態における水溶液系での pH—電位図を示したものである。以下の問に答えよ。ただし、温度は 298 K であり、水のイオン積 K_w は H^+ および OH^- の活量をそれぞれ $a(H^+)$ 、 $a(OH^-)$ として $K_w = a(H^+) a(OH^-) = 1.00 \times 10^{-14}$ 、また水の活量は 1 とする。なお $E(Ox/Red)$ および $E^\circ(Ox/Red)$ は、それぞれ、酸化還元対 Ox/Red の電極電位、標準電極電位を表す。また、 $X(s)$ は標準状態で最安定な単体である。必要があれば次の値を用いよ。導出の過程も示すこと。



気体定数： $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Faraday 定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

標準生成 Gibbs エネルギー： $\Delta_f G^\circ(X^{2+}) = -45.6 \text{ kJ mol}^{-1}$,

$\Delta_f G^\circ(X(OH)_2) = -447.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^\circ(OH^-) = -157.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

(a) $X^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons X$ の $E^\circ(X^{2+}/X)$ を求めよ。

(b) $X(OH)_2 \rightleftharpoons X^{2+} + 2OH^-$ の平衡定数を求めよ。

(c) 図中の pH_2 を求めよ。

(d) $E(X(OH)_2/X)$ を pH の関数として表せ。

(e) 反応 $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ について考える。 $pH = pH_1$ における $E(H^+/H_2)$ と $E(X^{2+}/X)$ の差を ΔE_1 、 $pH = pH_3$ における $E(H^+/H_2)$ と $E(X(OH)_2/X)$ の差を ΔE_3 とする。 ΔE_1 と ΔE_3 の絶対値の大小関係を示せ。