

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

化学的酸素要求量(COD, Chemical Oxygen Demand)とは、試料水 1 L 中の被酸化性物質を完全酸化するために必要となる酸素の重量[mg L^{-1}]であり、水質の代表的な指標の 1 つである。COD 測定では試料水に硫酸を加えることで酸性にした後、一定量の過マンガン酸カリウム(KMnO_4)を加え、加熱することで、被酸化性物質を完全酸化する。この反応で消費された過マンガン酸イオン(MnO_4^-)を定量することで被酸化性物質の含有量を決定する。以下の COD 測定に関する問に答えよ。ただし、反応した MnO_4^- はすべて Mn^{2+} にまで還元されるとし、試料水には被酸化性物質として、グルコース($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)のみが含まれているとする。

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。必要があれば、次の値を用いよ。ファラデー定数: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数: $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

(a) KMnO_4 による $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ の酸化に関する以下の問に答えよ。

(a-1) MnO_4^- による $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ の完全酸化の全反応式を記せ。

(a-2) MnO_4^- , Mn^{2+} , H_2O の標準生成 Gibbs エネルギーはそれぞれ、 $-447.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-228.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。酸化還元対 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ の標準電極電位を求めよ。

(a-3) 硫酸を加えなかった場合の試料水の pH は 7 であった。温度 298 K、pH 7 の時の酸化還元対 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ の電極電位を求めよ。また、その結果を基に KMnO_4 を使用する場合に硫酸を加える理由を説明せよ。

(次ページにつづく)

(問題 1 のつづき)

(b) 試料水中のグルコースと過剰量の MnO_4^- を反応させたのち、溶液に規定量の $(\text{COOH})_2$ を加えて、残留している MnO_4^- をすべて還元する。その後、未反応の $(\text{COOH})_2$ を濃度既知の MnO_4^- で滴定することで、試料水中のグルコースとの反応で消費された MnO_4^- を定量する。

(b-1) MnO_4^- による $(\text{COOH})_2$ の完全酸化の全反応式を記せ。

(b-2) $1.00 \times 10^2 \text{ mL}$ の試料水に硫酸を加え、酸性にした。その後 5.00 mmol L^{-1} の KMnO_4 水溶液 10.0 mL を加えて、その溶液を加熱した。次いで 12.5 mmol L^{-1} の $(\text{COOH})_2$ 水溶液 10.0 mL を室温で加えたのち、 5.00 mmol L^{-1} の KMnO_4 水溶液で滴定を行った。 KMnO_4 水溶液 2.50 mL を加えたところで、溶液が紅色を呈した。この試料水の COD [mg L^{-1}] を求めよ。

問題2

酸素原子の 2p 軌道からなる酸素分子の π_+^* , π_-^* 軌道を考える。図1に、これらの軌道においてとり得る3種の電子配置と対応する項の記号を示す。以下の問に答えよ。

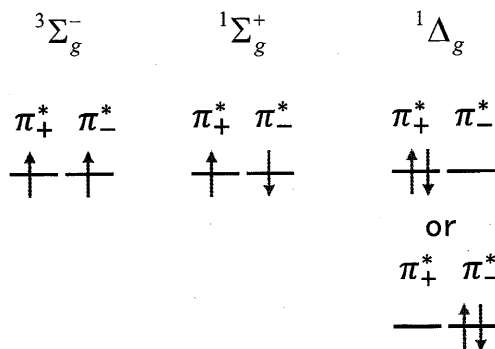


図1

(a) 図2に酸素分子の基底および励起状態のポテンシャル曲線を示す。3種の電子配置は、ポテンシャル曲線 A, B, C のいずれに相当するか。対応する項の記号を理由とともに記せ。

(b) ポテンシャル曲線 A の状態から D の状態への遷移による紫外吸収スペクトルにおいて、吸収波長が長い領域には①複数のピークが観察される。②吸収波長が短くなるにしたがって、ピーク間隔は徐々に狭くなり、やがて③連続スペクトルに変化する。下線①, ②, ③となる理由をそれぞれ説明せよ。

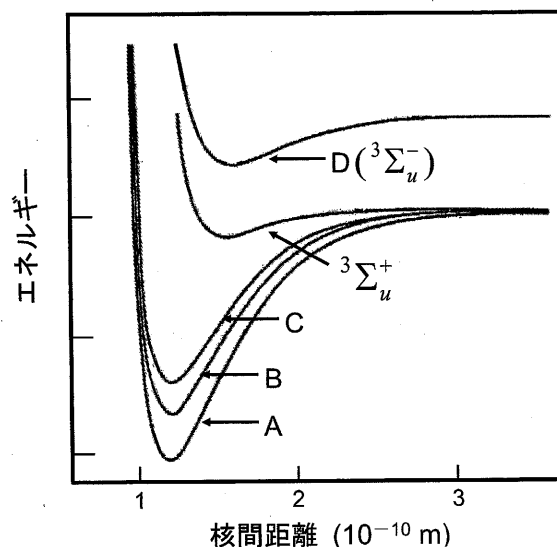


図2

(c) π_+^* , π_-^* 軌道に存在する2つの電子がとり得る4種の電子スピンの状態関数を、電子スピン関数 $\alpha(1)$, $\beta(1)$, $\alpha(2)$, $\beta(2)$ を用いて記せ。ただし、 α , β は電子スピンの向きを、括弧内の数字はそれぞれ2つの電子の座標を表す。

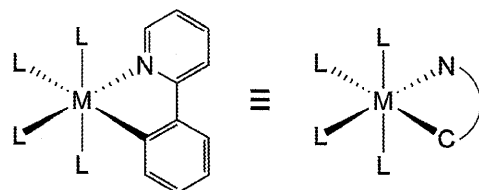
(d) π_+^* , π_-^* 軌道を除く閉殻軌道の規格化された波動関数を Ψ とし、これと (c) で求めた4種の電子スピンの状態関数および波動関数 $\phi_{\pi_+^*}^+(1)$, $\phi_{\pi_+^*}^+(2)$, $\phi_{\pi_-^*}^-(1)$, $\phi_{\pi_-^*}^-(2)$ を用いて、分子全体の電子波動関数を図1に示した3種の電子配置それぞれに対して記せ。ただし、 $\phi_{\pi_+^*}^+$, $\phi_{\pi_-^*}^-$ は、それぞれ π_+^* , π_-^* 軌道の規格化された波動関数を表し、括弧内の数字はそれぞれ2つの電子の座標を表す。

問題 3

遷移金属錯体に関する以下の問に答えよ。

(a) 六配位八面体錯体である $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ (**A**) について考える。ただし、ppy は 2-フェニルピリジナト- $\kappa\text{C}^2, \text{N}$ 配位子を表し、二座配位子としてイリジウムに配位するものとする。

(a-1) 錯体 **A** がとりうるすべての立体異性体の構造を、それらの立体化学がわかるように図示せよ。また、その中で *fac* 体をすべて選んで四角で囲め。図示の際、ppy 配位子の構造は右図のように略して記載してもよい。



(a-2) 錯体 **A** の *fac* 体は *mer* 体よりも熱力学的に安定である。その理由を、次の一般的事実に基づき説明せよ。「フェニル配位子はピリジン配位子よりも強い σ 供与性を有する。」

(a-3) 錯体 **A** の *fac* 体は 375 nm に強い吸収 (モル吸光係数 $\varepsilon = 1.2 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) をもつ。この吸収は d-d 遷移と金属-配位子電荷移動 (MLCT) 遷移のどちらに帰属されると考えられるか、電子遷移の選択律を基に答えよ。

(b) 平行な 2 つの η^5 -シクロペンタジエニル (Cp) 配位子を有するサンドイッチ型錯体 (メタロセン) について考える。

(b-1) 多くのメタロセンは 2 つの Cp 環の分子内回転によって様々な配座をとりうる。重なり形配座およびねじれ形配座のメタロセンが属する点群をそれぞれ記せ。

(b-2) フェロセン ($[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$)、コバルトセン ($[\text{Co}(\text{Cp})_2]$)、ニッケロセン ($[\text{Ni}(\text{Cp})_2]$) の各金属の酸化数および価電子数をそれぞれ記せ。

(b-3) コバルトセンはフェロセンよりも強い還元剤としてはたらく。その理由を各錯体の基底状態電子配置に基づいて説明せよ。なお、メタロセンの典型的な分子軌道エネルギー図を次ページの図 1 に示す。

(次ページにつづく)

(問題 3 のつづき)

(b-4) 図 2 にシクロペンタジエニド ($C_5H_5^-$) の π 電子系の分子軌道を示す。①～⑤の軌道と結合性相互作用しうる最も適切な金属の d 軌道をそれぞれ答えよ。また、その結合性相互作用が σ , π , δ 結合のどれに分類されるかも記せ。ただし、 d 軌道の x, y, z 軸は図 2 と同じ向きにとるものとする。

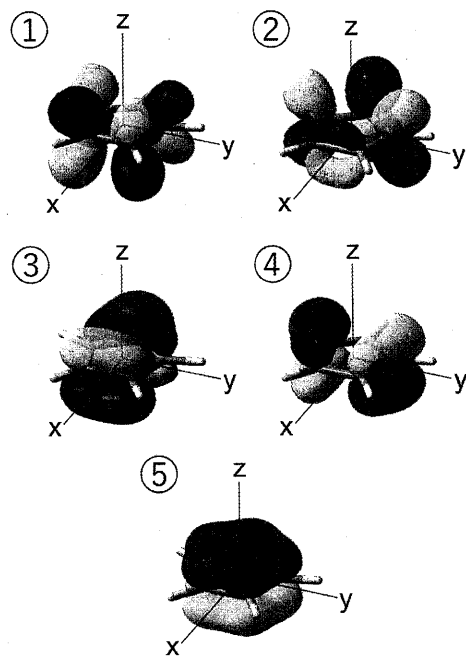
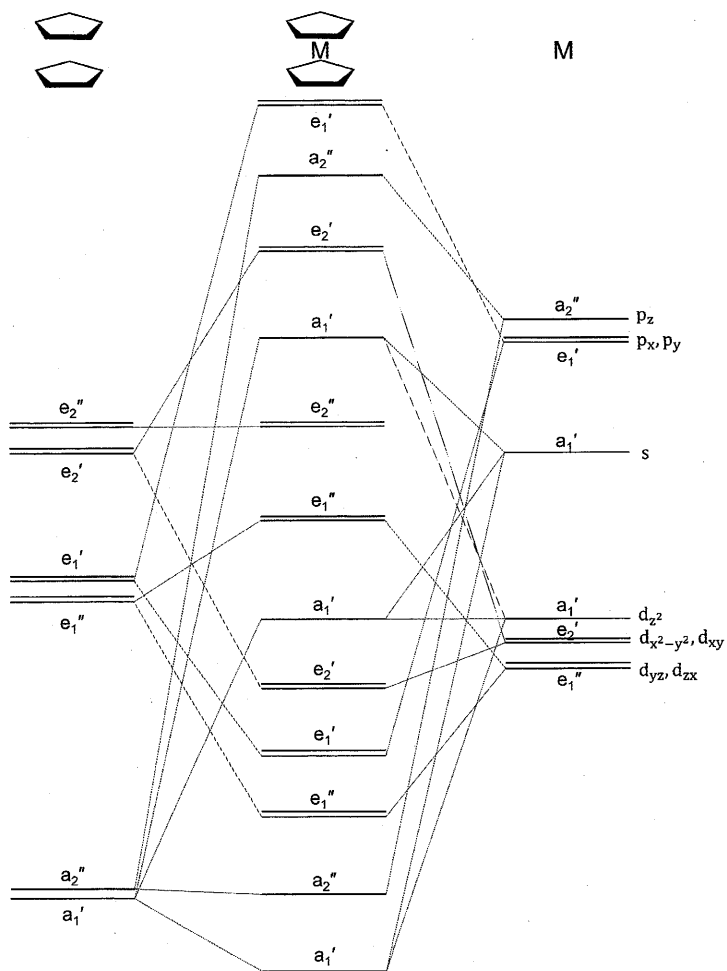
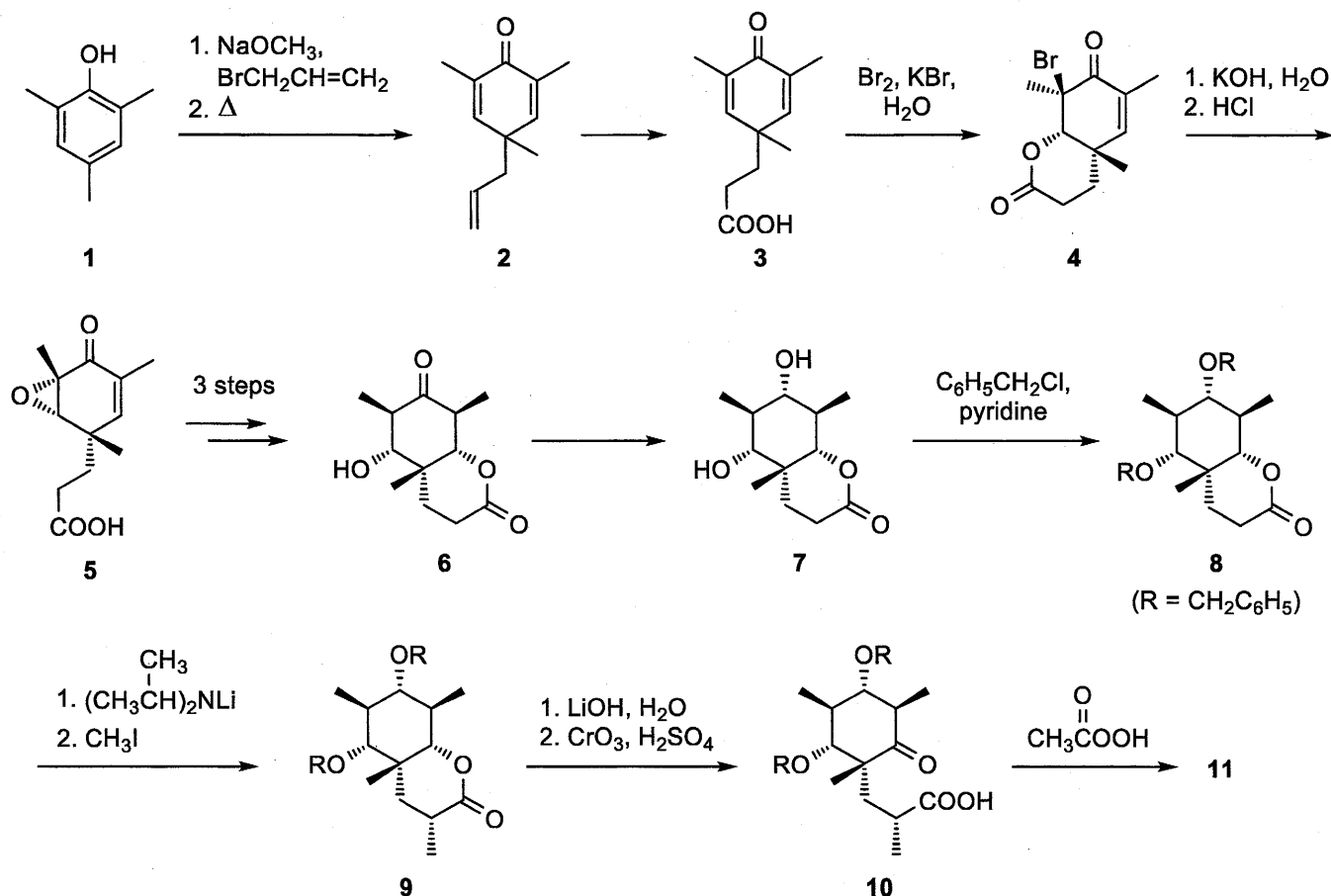


図 2 . シクロペンタジエニド ($C_5H_5^-$) の π 電子系の分子軌道

図 1 . 重なり形配座のメタロセン ($[M(Cp)_2]$) の典型的な分子軌道エネルギー図 (図上部の五角形は Cp 配位子を表す)

問題 4

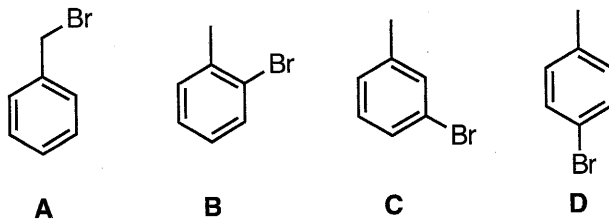
抗生物質 Erythromycin の合成中間体である ϵ -ラクトン **11** の合成方法を下に示す。以下の問に答えよ。



- (a) 化合物 **1** から化合物 **2** が生成する反応は、エーテルを経由して進行する。
この反応の機構を書け。
- (b) 化合物 **2** から化合物 **3** を合成するための反応式を書け。
- (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 **4** から化合物 **5** が生成する反応の機構を書け。
- (e) 化合物 **6** から化合物 **7** を合成するための反応式を書け。
- (f) 化合物 **8** から化合物 **9** が生成する反応の機構を書け。
- (g) 化合物 **11** の構造式を書け。

問題 5

- (a) トルエンを臭素存在下で加熱すると分子式 C_7H_7Br の化合物 **1** が主生成物として得られる。化合物 **1** の構造式として最も適したものを以下の化合物 **A**~**D** から 1 つ選び記号で答えよ。また、その化合物が優先して得られる理由を書け。



- (b) 過酸化物 $ROOR$ ($R = C(CH_3)_3$) 存在下における 1-ブテンとハロゲン化水素との反応を考える。

- (b-1) ハロゲン化水素として臭化水素を用いた場合に得られる主生成物の構造式およびその生成機構を書け。
- (b-2) ハロゲン化水素としてヨウ化水素を用いると、臭化水素の場合に起こる主反応と同様の反応は進行しない。その理由を以下の結合解離エネルギーの値を参考にして反応機構に基づいて説明せよ。

RO-OR	163 kJ mol ⁻¹	C-H	412 kJ mol ⁻¹	H-OR	427 kJ mol ⁻¹
C-C	452 kJ mol ⁻¹	C-Br	293 kJ mol ⁻¹	H-Br	364 kJ mol ⁻¹
C=C	724 kJ mol ⁻¹	C-I	234 kJ mol ⁻¹	H-I	297 kJ mol ⁻¹

- (c) アルケンの重合反応について考える。

- (c-1) エチレン（エテン）のラジカル重合で得られるポリエチレンには分岐構造が多く含まれる。この重合においてブチル分岐が生じる機構を書け。
- (c-2) エチレンから直鎖型の（分岐構造の少ない）ポリエチレンを得るのに適した重合触媒の具体例を 1 つ（1 組）書け。
- (c-3) プロピレン（プロペン）のラジカル重合はエチレンの場合と比べて進行しにくい理由を説明せよ。
- (c-4) 開始剤として過酸化ベンゾイルを用いたシクロヘキサン中 60 °C における塩化ビニル（クロロエテン；モノマー M_1 とする）とエチレン（モノマー M_2 とする）とのラジカル共重合では、モノマー反応性比が $r_1 = 2.0$ および $r_2 = 0.3$ となる。横軸を仕込みモノマー中の M_1 のモル分率（0~100 mol%）、縦軸を生成共重合体中に取り込まれた M_1 のモル分率（0~100 mol%）として、このラジカル共重合の共重合組成曲線を定性的に図示せよ。