

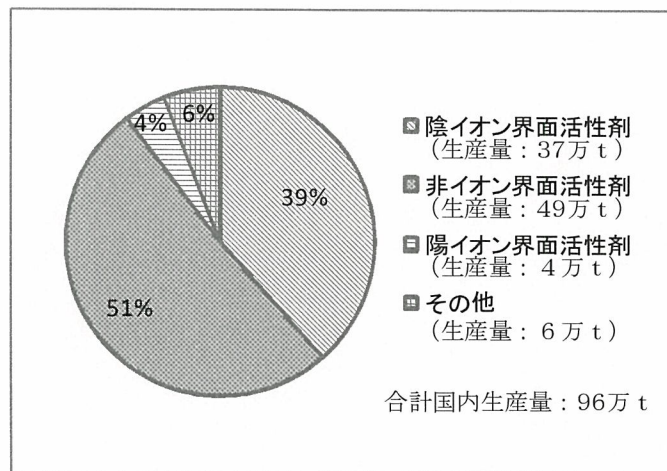
平成24年度技術士第二次試験問題〔化学部門〕

選択科目【5-2】有機化学製品

I 次の2問題（I-1，I-2）について解答せよ。

I-1 次の6設問のうち3設問を選んで解答せよ。（設問ごとに答案用紙を替えて**解答設問番号**を明記し、それぞれ1枚以内にまとめよ。）

I-1-1 非イオン界面活性剤は他の陰イオン界面活性剤や陽イオン界面活性剤に比べ、国内生産量が右図のとおり多い。非イオン界面活性剤が他の界面活性剤に比べて生産量が多いのは、利用する上で有利な点があるためである。非イオン界面活性剤に関する次の問いに答えよ。



2010年経済産業省生産動態統計(化学工業統計)より

- (1) 界面活性剤は水に溶かすと、低濃度では単分散状態で溶解するが、徐々に濃度を増加すると界面活性剤の種類に応じて一定の濃度で分子集合体のミセルを形成する。この濃度を臨界ミセル濃度と呼ぶ。臨界ミセル濃度に着目し、非イオン界面活性剤が他の界面活性剤に比べ、利用する上で有利な点を述べよ。
- (2) ポリオキシエチレンアルキルエーテル型（POEエーテル型）非イオン界面活性剤の水溶液は、温度が上昇すると白濁する。この白濁する温度の名称を記せ。また、POEエーテル型非イオン界面活性剤の水溶液は、温度上昇に伴いミセル状態での溶解ができなくなることから白濁するが、それはなぜか、その理由を述べよ。

I-1-2 ワッカー法によるエチレンからアセトアルデヒドへの部分酸化には、水と酸素（あるいは空気）、及びPdCl₂とCuCl₂が使われる。これに関する次の問いに答えよ。

- (1) エチレンと水とPdCl₂からアセトアルデヒドが生成する反応式を書け。
- (2) ワッカー法におけるCuCl₂の働きについて、反応式を用いて説明せよ。また、CuCl₂が用いられる理由を述べよ。
- (3) ワッカー法によるアセトアルデヒドの製造には気泡塔型反応装置が使われる。その装置にはチタンやガラスライニングを施したものが使われるが、その理由を述べよ。

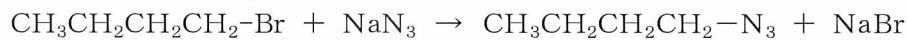
I-1-3 有機合成反応では種々の溶媒が用いられる。溶媒を用いる溶液反応では均一系で温和に反応を進めることが出来る。一方、溶媒は分子間相互作用により、しばしば反応速度や反応選択性に影響を与えることがある。次の問いに答えよ。

- (1) 溶媒は極性-非極性、プロトン性-非プロトン性などに分類される。次の溶媒について極性の低い順に並べよ。また、それぞれの溶媒がプロトン性か、非プロトン性かを述べよ。

『アセトニトリル、エタノール、ジエチルエーテル、ベンゼン、水』

- (2) 1-ブロモブタンとアジ化ナトリウムとの反応で、溶媒をメタノールからアセトニトリルに変えると、1-アジドブタンの生成速度が5000倍速くなる。その理由を述べよ。

(反応式)



- (3) ジエチルエーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル化合物はGrignard試薬調製においてよく用いられる溶媒である。なぜ用いられるのか、その理由を述べよ。

I-1-4 化学物質が光の作用によって化学結合の組換えが起こり、着色、消色などの可逆的な色調変化を示す現象がある。この現象をフォトクロミズムといい、ジアリールエテン誘導体等について光化学領域他で広く研究開発が進められている。次の問いに答えよ。

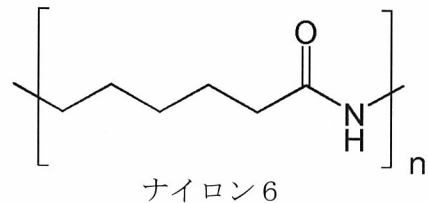
- (1) ジアリールエテン誘導体の中でも、着色と消色の繰り返し耐久性が高いビス(2-メチルベンゾチオフェン)パーフルオロシクロペンテンの消色体と着色体の構造式と色調変化の反応条件を述べよ。
- (2) フォトクロミズム現象を示す化合物を書換え型光記録材料に応用する際に要求される基本的性能を3つ挙げよ。
- (3) ジアリールエテン誘導体のフォトクロミズム現象を生かした産業上期待できる記録材料以外の応用例を2つ挙げ、ジアリールエテン誘導体の具体的使用法を述べよ。

I-1-5 アセトンは溶剤としてのみならず、化成品原料としても重要な化合物である。アセトンに関する次の記述について、以下の(1)～(3)の問いに答えよ。

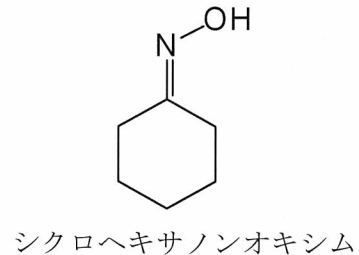
アセトンを工業的に製造するには、まず①ベンゼンとプロピレンとの反応によってイソプロピルベンゼンを製造する。次に、②イソプロピルベンゼンの空気酸化によって生成した化合物を、さらに酸によって分解することでアセトンが得られる。

- (1) 下線部①の反応の名称を答えよ。また、下線部①と②で示されるアセトン製造法の名称を答えよ。
- (2) 下線部②で生成するアセトン以外の化合物2分子とアセトン1分子とを用いて、ポリカーボネートの原料となる化合物が製造されている。この反応の化学量論式を構造式を用いて示せ。また、生成物の名称を記せ。さらに反応に用いる触媒の例を1つ挙げよ。
- (3) アセトンはメタクリル酸メチル(MMA)合成の原料として用いられる。アセトンをシアン化水素、硫酸、メタノールの順番に処理することでメタクリル酸メチルが得られる。この反応経路とそれぞれの反応中間体の構造を示せ。

I-1-6 ナイロン6は重要な繊維素材であり、 ϵ -カプロラクタムの開環重合によって製造される。ナイロン6に関する次の問いに答えよ。



- (1) ϵ -カプロラクタムの構造を示せ。
- (2) ϵ -カプロラクタムはシクロヘキサノンオキシムのベックマン転移反応によって製造されている。シクロヘキサノンオキシムの構造を右に示す。この反応はプロトン (H^+) を触媒として進行する。その反応機構を示せ。



- (3) シクロヘキサノンオキシムはシクロヘキサノンとヒドロキシルアミンとの反応によって製造されている。上記のベックマン転移反応がプロトンの触媒作用で進行するとする。このとき、シクロヘキサノンから1モルの ϵ -カプロラクタムを製造する過程で生じる副生成物の名称と、生成するモル数を示せ。ただし、各反応の収率は100%と仮定する。
- (4) 化学反応が及ぼす環境への負荷を表す指標の一つに原子効率がある。これは下式によって定義される。

$$\text{原子効率 (\%)} = (\text{目的物の分子量} / \text{全反応原料の分子量の合計}) \times 100$$

原子効率の値が大きいほど全反応物から失われる原子が少ないため、環境に負荷を与えないプロセスであると評価される。上記(3)で示した経路によってシクロヘキサノンから ϵ -カプロラクタムを製造する際の原子効率を求めよ。各反応の収率は100%と仮定する。原子量には、C : 12, H : 1, O : 16, N : 14 を用いよ。

- (5) シクロヘキサノンオキシムのベックマン転移反応を、触媒として硫酸を用いて行くと、生成物Aができるために反応が停止する。そこでアンモニアを加えることで、Aから ϵ -カプロラクタムを得ることができる。その際、硫酸アンモニウム(硫安)が副生成物として得られる。この経路でシクロヘキサノンから ϵ -カプロラクタムを合成した場合の原子効率を求めよ。ただし、各反応の収率は100%と仮定する。原子量には、C : 12, H : 1, O : 16, N : 14, S : 32 を用いよ。

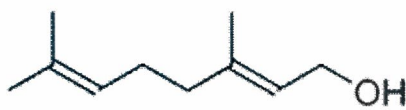
注: 「ベックマン転移反応」は「ベックマン転位反応」の誤植

I-2 次の3設問のうち1設問を選んで解答せよ。(答案用紙を替えて解答設問番号を明記し、3枚以内にまとめよ。)

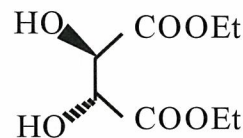
I-2-1 キラルな構造を持つ化合物が医薬品・農薬に用いられている。キラルな構造に関して次の問いに答えよ。

(1) ラセミ体からキラルな一方の構造を得る方法として分別結晶法がある。ラセミ体の酸を分別結晶法で分離する方法について、その原理と、使う試薬(原料)を含めた、分離する手順を述べよ。

(2) 合成反応においてキラルな一方の構造のみを生成させるエナンチオ選択的合成反応が研究されており、2001年には野依，シャープレスらがノーベル賞を受賞した。これに関し、ゲラニオールのエナンチオ選択的エポキシ化反応の反応機構は、チタン2原子に酒石酸ジエチル2分子が配位した二核錯体を触媒とし、ゲラニオールと酸化剤 *tert*-ブチルパーオキサイドが反応する立体配置を制御しているとされる。この反応について、(2R, 3R)-酒石酸ジエチルとチタンイソプロポキサイドを用いた場合の立体配置を制御する反応中間体(反応遷移状態)を図示せよ。なお、ゲラニオールと(2R, 3R)-酒石酸ジエチルの構造式を以下に示す。

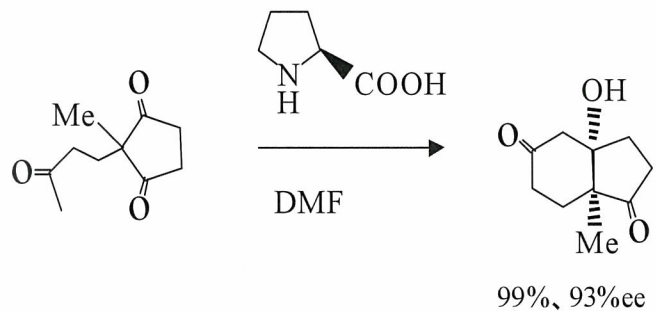


ゲラニオールの構造式



(2R, 3R)-酒石酸ジエチルの構造式

(3) 最近、チタンなどの金属触媒を使わない「有機触媒」が報告されている。右図に示すロビンソン反応について触媒となるプロリンが反応の立体配置を制御する反応中間体(反応遷移状態)を図示せよ。



(4) 金属触媒を使う場合に比べ、「有機触媒」が有利と考えられる点について、3点挙げて説明せよ。

I-2-2 メタノールはC1化学の中核的存在であり、天然ガス産出国で大規模に製造されており、国際的な流通商品になっているが、我が国では1996年以降国内での生産は行われず、全量輸入に頼っている。

一方、日本が主張する排他的経済水域（200海里経済水域内）に日本に固有な海洋地下資源となり得るメタンハイドレートの分布地域があり、日本近海は世界有数のメタンハイドレート埋蔵量を誇っている。そしてこのメタンハイドレートから採取されるメタンはエネルギー源として使用されるほか、合成ガスを経由すると全量輸入に頼っているメタノール他各種化学原料に転化される。次の問いに答えよ。

(1) メタンの水蒸気改質による低圧法のメタノール工業的製造方法の反応式と製造条件（温度、圧力、触媒）を示せ。

(2) メタンの水蒸気改質法では、メタノール合成用としては水素過剰の合成ガスが得られる。そのため、メタノール合成に適したガス組成が得られるよう炭酸ガスリフォーミングの研究開発が進められている。

炭酸ガスリフォーミングの反応式を記し、メタンの水蒸気改質法と組み合わせたメタノールの製造方法を示せ。

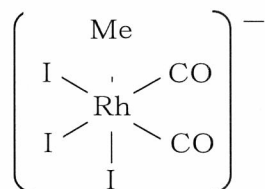
(3) メタノールを出発物質として、ロジウム錯体の存在下一酸化炭素を反応させて酢酸を製造する代表的な工業的方法にMonsanto法がある（以下）。



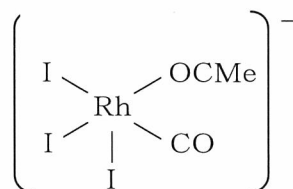
反応は以下に示す①から⑤のメカニズムで進行する。この酢酸製造反応の触媒サイクルを反応機構とともに示し、HIの役割を述べよ。

- ① HIによりメタノールをヨードメタンに変換
- ② ヨードメタンがRh(I)に酸化的に付加し、メチルロジウム(III)*1が生成
- ③ Rh-Me結合にCOが挿入し、アセチルロジウム(III)*2が生成
- ④ COの配位後、アセチル基とヨウ素が還元的に脱離
- ⑤ 生成したヨウ化アセチルが加水分解されて、酢酸が生成

*1 :



*2 :



(4) 炭素数1の単純な化合物（メタノール、一酸化炭素）から炭素数2以上の複雑な炭化水素（オレフィン、パラフィン、芳香族炭化水素、ガソリン）を製造するプロセスが企業化されている。プロセス名を2つ挙げ、主な生成物、製造条件（温度、触媒）を記せ。

I-2-3 有機合成反応を行い、溶媒Aに溶けた目的物質Bを得た。この溶液中の物質Bの濃度を知るために可視・紫外線吸収スペクトルを測定した。そのとき、Beer (Lambert-Beer) の法則を用いて、物質Bの濃度を決定する理論と測定方法に関する次の問いに答えよ。

電磁波が長さ L の試料中を通過するとき、特定の周波数、又は特定の周波数内領域の電磁波のうち、いくらかが吸収される。ここで図1に示すように、試料の左端から x の距離において強度 I の電磁波が、試料の微小長さ dx を通過すると、その強度が dI 減少した。

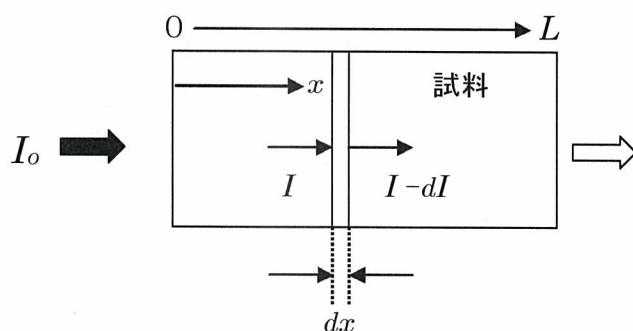


図1 電磁波の吸収

ここで dI は、 dx と試料の濃度 M 及び入射した電磁波の強度 I に比例するときには、比例定数を κ として [1] 式のように表現できる。比例定数 κ は、モル吸光係数と呼ばれている。

$$dI = -\kappa M I dx \quad [1]$$

- (1) 上記の [1] 式で、 $L=0$ における電磁波の強さを I_0 、長さ L の試料を通過した電磁波の強さを $I(x=L)$ とするとき、 $-\ln(I/I_0)$ を求めよ。
- (2) 先に取り上げた (I/I_0) は透過度と呼ばれ、百分率 $(I/I_0) \times 100$ (%) の透過率で表すことが多い。ここで溶媒Aに溶かした物質Bのモル吸光係数 κ が既知であるとき、溶液の濃度は、吸光度 $-\log(I/I_0)$ の値を用いて決定することができる。この溶液の透過率を測定したときに得られたスペクトルを図2に示した。このスペクトルを用いて、吸光度 $-\log(I/I_0)$ 値の求め方を説明せよ。解答する場合には、必ず図2を簡単に描いて、それを用いた作図方法を示し、吸光度 $-\log(I/I_0)$ 値の算出方法を述べよ。

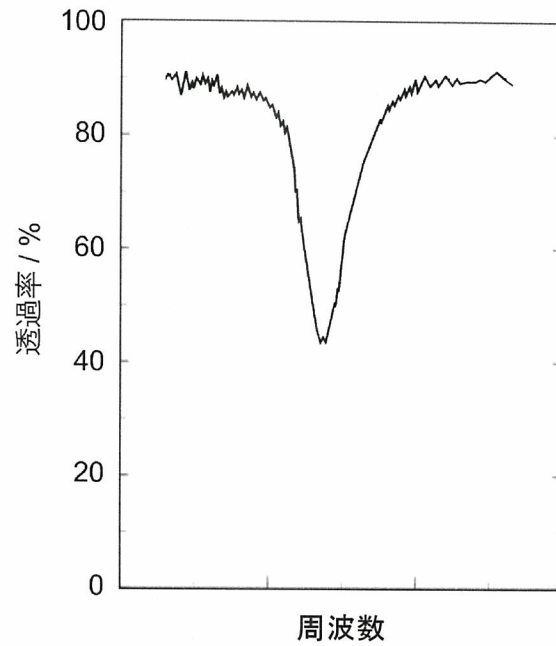


図2 溶媒 Aに溶解した物質Bの吸収スペクトル

(3) 溶媒Aに溶けている濃度が分からない物質Bの濃度を決定したい。そこでまず、この試料の吸光度測定を行ったところ、吸光度が3であった。

- ① 吸光度が3では、物質Bの濃度を正確に決定することには問題がある。その理由を述べよ。
- ② ①の問題を解決して、物質Bの濃度を正確に決定したい。改めて吸光度を測定することで物質Bの濃度を決定するためには、測定試料を調製する必要がある。その調製法を説明せよ。