

## 問題2. 炭素酸化物の多面性

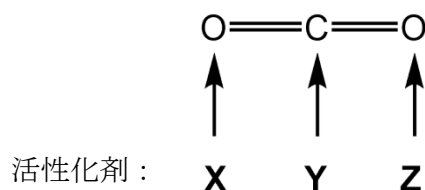
現代社会では、CO<sub>2</sub>の回収・活用が大きな課題となっている。自然界では太陽エネルギーを利用してカルビン回路より見事にCO<sub>2</sub>を炭水化物に変換しているが、産業界ではSabatier反応によりCO<sub>2</sub>をメタンに変換している。この経路では、ギ酸のような部分的に還元された重要な中間体となる。CO<sub>2</sub>の変換には活性化が必要であるので、現在ではこの反応のための均一系および不均一系触媒の研究が着実に進んでいる。

CO<sub>2</sub>の変換には、基本的に共反応物質としてH<sub>2</sub>が必要である。したがって、CO<sub>2</sub>の活性化には、同時にH<sub>2</sub>の活性化も必要である。そのため、触媒設計、機構解明、生体模倣化学など非常に興味深い化学が行われている。

- 2.1 次の反応系列の各段階にH<sup>+</sup>と2e<sup>-</sup>を入れ、最終的な副生成物を書き入れて完成させよ。また、AおよびBの構造を描け。



- 2.2 CO<sub>2</sub>を活性化するためには、非共有結合性の相互作用によって極性を持たせる必要がある。以下のスキームに示されている、活性化剤となりうる物質X, Y, Zが持つべき、極性に関連する化学的性質を述べなさい



CO<sub>2</sub>とアンモニア (NH<sub>3</sub>) が反応することで生成する尿素 (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) は、農業の肥料として広く利用されている。NH<sub>3</sub>の大量生産が可能になる前は、CaCO<sub>3</sub>と炭素が反応してできるカルシウムカーバイド (アセチリド、CaC<sub>2</sub>) が農業に用いられていた。CaC<sub>2</sub>は高温下で窒素を反応し、CaCN<sub>2</sub>に変換される。CaCN<sub>2</sub>は地中の水分と反応して尿素となるため、肥料として利用された。

- 2.3 CaCO<sub>3</sub>から尿素にいたるまでの一連の反応式をすべて書け。

## 問題2. 炭素酸化物の多面性

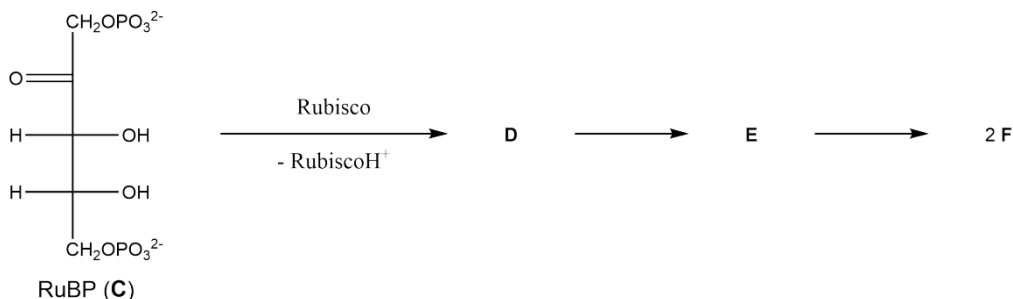
2.4 シアナミド  $\text{H}_2\text{CN}_2$  に存在する2つの互変異性体のルイス構造を描け。

2.5 大気中の  $\text{CO}_2$  を吸収させるために、さまざまな捕捉剤が使われている。  $\text{CO}_2$  と以下の化合物を反応させて得られる生成物をそれぞれ描け。

1. 第一級アミン  $\text{R-NH}_2$
2. 1,2-ジアミン
3. グリセリン
4. ブタジエン (触媒下)

$\text{CO}_2$  は植物によって利用され、最終的には糖になる。  $\text{CO}_2$  固定の過程の最初の段階を説明すると、以下のようになる。

酵素ルビスコによる反応によって、リブローズ-1,5-ビスリン酸 RuBP (化合物 C) の C3 のプロトンが脱離して、エンジオレートが生成し、求核攻撃によって  $\text{CO}_2$  と結合する。生じた  $\beta$ -ケト酸 E の C3 が水分子に即座に攻撃されて不安定な付加物を形成し、2分子の3-ホスホグリセリン酸 F に分解される。



2.6 この反応系列の D, E, F の構造を描け。

$\text{CO}_2$  の他に、炭素の中性二成分系化合物は  $\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_3\text{O}_2$  および  $\text{C}_{12}\text{O}_9$  がある。最後はヘキサカルボン酸の無水物である。

2.7 これらの二成分系素酸化物の構造を描け。

1.  $\text{CO}_3$
2.  $\text{C}_3\text{O}_2$
3.  $\text{C}_{12}\text{O}_9$

## 問題2. 炭素酸化物の多面性

一酸化炭素COは価数の低い遷移金属と非常によく結合する。このような錯体において最も安定性が高いのは、利用可能な軌道がすべて満たされたときである。

2.8 Ni<sup>0</sup>とCOの錯体の化学式を書け。また、その構造をVSEPR則に従って描け。

2.9 Fe<sup>0</sup>とCOの錯体の化学式を書け。また、その構造をVSEPR則に従って描け。

スクアリン酸は、2電子酸化によって4当量のCOを遊離する珍しい酸である。

2.10 スクアリン酸の構造を描け。

2.11 スクアリン酸はかなり強い有機酸である(pK<sub>a1</sub> = 1.5, pK<sub>a2</sub> = 3.4)。この性質を説明せよ。

2.12 酸化すると5当量のCOが発生する酸の構造を提案せよ。