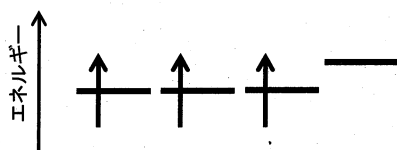


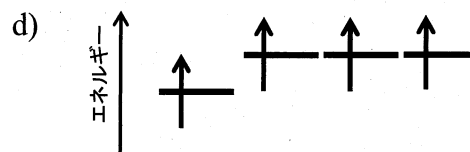
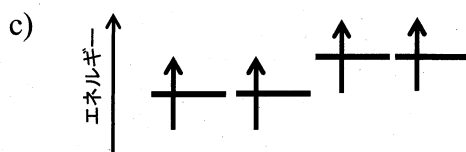
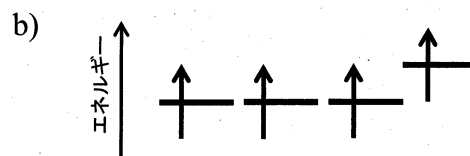
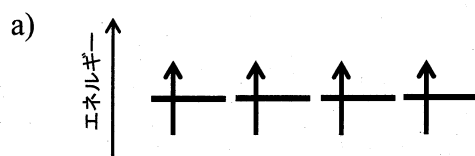
物理有機化学

【問1】以下1)～4)の分子中の下線の原子について、分子を形成するために軌道を混成させた際の電子配置として、最も適当なものをa)からd)の中から1つを選べ。例としてBH₃中のB原子についての電子配置を示す。横線は2s, 2p, または、2sと2pが混成した軌道であり、軌道中の矢印は電子を表している。

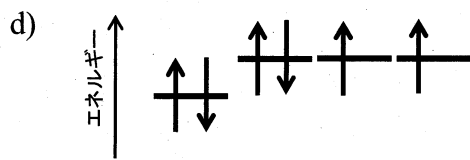
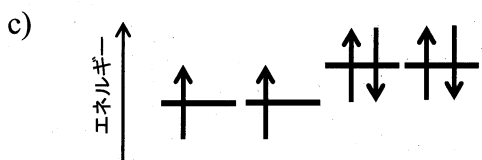
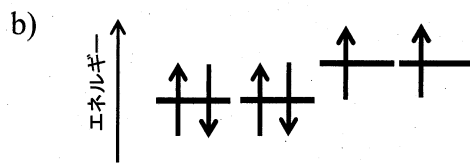
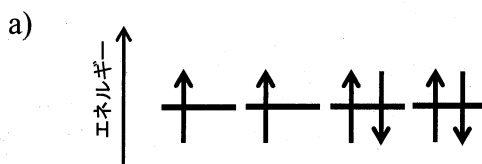
例) BH₃



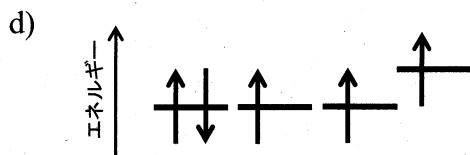
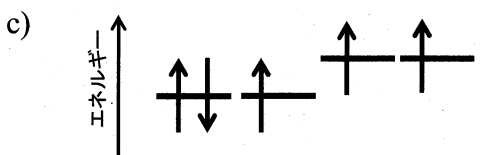
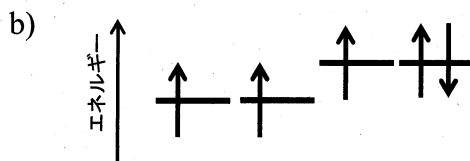
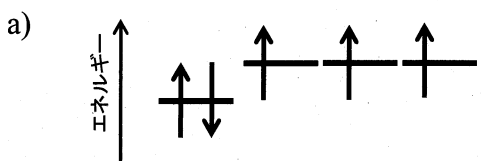
1) H₂C=CH₂

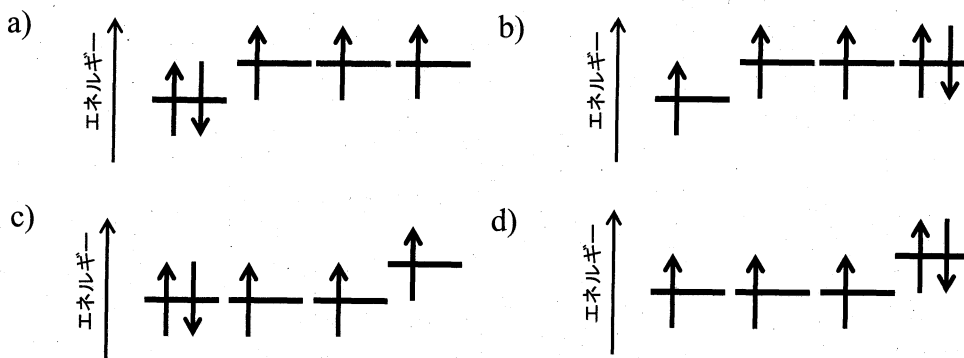
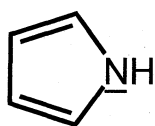


2) H₂O



3) CH₃CN



4) C₄H₅N

【問2】炭化水素とハロゲンによるラジカル連鎖反応について、設問1)～4)に答えよ。

- 3-メチルペンタンと塩素との反応により生成する一塩素化誘導体の構造をすべて書け。ただし、鏡像異性体は考慮しなくてよい。また、水素1個あたりの相対的反応性が、第三級水素：第二級水素：第一級水素=5：4：1であるとき、3-メチルペンタンの一塩素化誘導体の生成比を予測せよ。
- プロパンと塩素または臭素によるラジカル連鎖反応については、式(1)の連鎖伝搬段階が律速段階であることが知られている。



プロパンの塩素化反応および臭素化反応では、それぞれ2種類の生成物を与える。それぞれの生成物について、式(1)に対応する反応のエンタルピー変化 [kcal mol⁻¹] を求めよ。なお、均一結合解離エネルギーは、表1に示す値を用いよ。

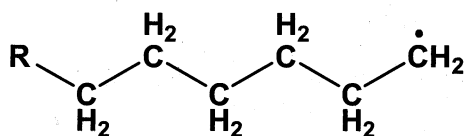
表1. 均一結合解離エネルギー

| 結合 | 均一結合解離エネルギー [kcal mol ⁻¹] |
|--|---------------------------------------|
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H | 101 |
| (CH ₃) ₂ CH-H | 99 |
| H-Cl | 103 |
| H-Br | 87 |

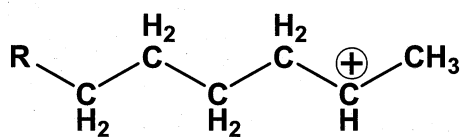
- アルカンと臭素の反応については、水素1個あたりの典型的な相対的反応性は第三級水素：第二級水素：第一級水素=1700：80：1であり、相対的反応性の相違が1)で示されている塩素の場合と比較して非常に大きい。この理由について、2)で求めたエンタルピー変化を踏まえて、反応段階に関する反応座標における遷移状態の位置および遷移状態のラジカル性という観点で説明せよ。
- 1-ブロモプロパンと臭素との反応により生成する二臭素化誘導体を調べたところ、CH₃CH₂CHBr₂、CH₃CHBrCH₂Br、BrCH₂CH₂CH₂Brが生成し、生成比はCH₃CH₂CHBr₂ >> CH₃CHBrCH₂Br > BrCH₂CH₂CH₂Brであった。CH₃CH₂CHBr₂の生成比が高い理由を反応中間体であるラジカルの構造の観点で説明せよ。

【問3】炭化水素の熱分解反応と固体酸触媒を用いた接触分解反応について、設問1)～4)に答えよ。反応機構を書く場合には、1つの電子の動きを示す片羽の曲がった矢印、または電子対の動きを示す両羽の曲がった矢印を用いて示せ。

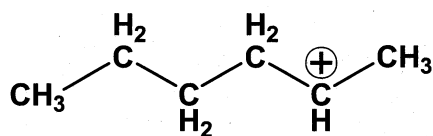
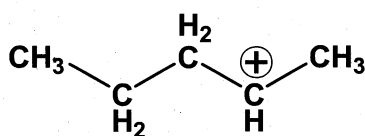
- 1) 直鎖飽和炭化水素の熱分解反応では、炭素-炭素結合の均一結合開裂が進行し、反応中間体を与える。その1つを下記に示す。下記の中間体から、エチレンが生成する反応機構を書け。



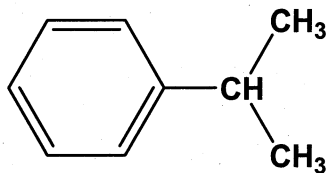
- 2) 直鎖飽和炭化水素の接触分解反応では、固体酸触媒上のルイス酸点がヒドリドイオンを引き抜くことで触媒上に中間体を生成する。下記の中間体から、プロピレンが生成する反応機構を書け。



- 3) 直鎖飽和炭化水素の接触分解反応における反応性は、炭素数に大きく依存する。下記の2つの中間体で反応性が高い方はどちらか。その理由とともに答えよ。



- 4) クメンの接触分解反応は、ブレンステッド酸 (H^+) を触媒として進行し、ベンゼンとプロピレンを与える。クメンの接触分解反応機構を書け。



クメン