

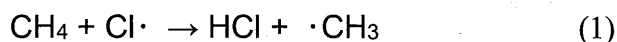
物理有機化学

【問1】 化学結合および分子の構造や性質について、1) ~ 4) に答えよ。

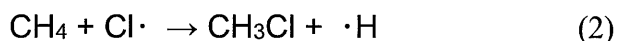
- 1) 1,3-ブタジエンは最も単純な共役ジエンである。1,3-ブタジエンの共役について、共役している軌道を図示して、簡潔に説明せよ。
- 2) 飽和炭化水素の C-H 結合の均一結合解離エネルギーは、炭素の級数に依存する。これは、生成するラジカルの超共役の数で説明される。*tert*-ブチルラジカルを例として、超共役している軌道を図示して、超共役について簡潔に説明せよ。
- 3) *n*-ペンタンのような直鎖アルカンの炭素鎖は、ジグザグ配列をとりやすい。その理由を簡潔に説明せよ。
- 4) 酸素分子は、基底状態においてピラジカルとして存在している。原子軌道および分子軌道を示して、ピラジカルとなる理由を簡潔に説明せよ。

【問2】 ラジカル連鎖反応機構で進行するハロゲンとメタンの反応について、1) ~ 4) に答えよ。反応は気相で進行するものとする。必要な場合は、表1の値を用いよ。

- 1) メタンと塩素からのクロロメタンの生成反応における連鎖成長段階の素反応の1つを式(1)に示す。式(1)に続く連鎖成長段階の素反応式を示せ。



- 2) メタンと塩素からのクロロメタンの生成反応における連鎖成長段階として、式(2)の素反応も想定されるが、式(1)と比較して式(2)の寄与は小さい。素反応のエンタルピー変化を計算し、その理由を説明せよ。



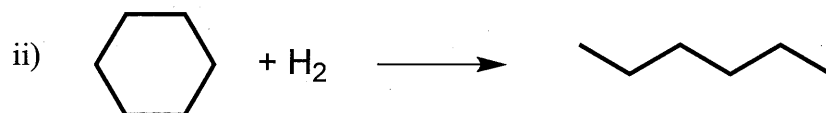
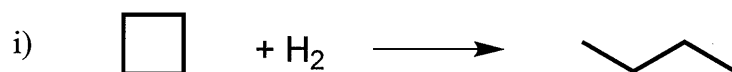
- 3) メタンと塩素からは、比較的迅速にクロロメタンが得られるのに対して、メタンとヨウ素からのヨードメタン生成は非常に遅い。素反応のエンタルピー変化を計算し、その理由を説明せよ。
- 4) 塩素とヨウ素を等量含む混合物を用いてメタンをハロゲン化すると、反応初期からヨードメタンがクロロメタンとともに生成した。素反応のエンタルピー変化を計算し、その理由を説明せよ。

表1 均一結合解離エネルギー

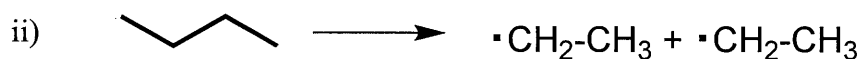
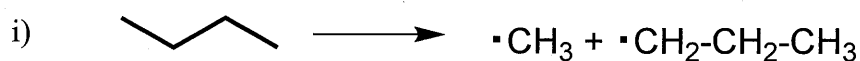
結合	均一結合解離エネルギー (kcal/mol)
CH ₃ -H	105
H-Cl	103
H-I	71
CH ₃ -Cl	85
CH ₃ -I	57
Cl-Cl	58
I-I	36

【問3】以下の反応1)～3)において、i), ii) のどちらの反応が速く進行するか、それぞれ記号で答えよ。また、その理由を簡潔に述べよ。1) および3) については、反応基質以外の条件は同一とする。

1) 金属触媒による炭素-炭素結合水素化分解



2) 炭化水素の熱分解



3) 酸触媒分解

