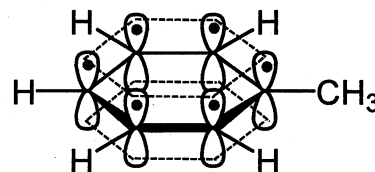


## 物理有機化学

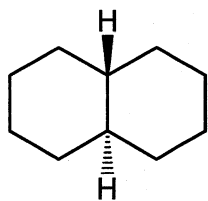
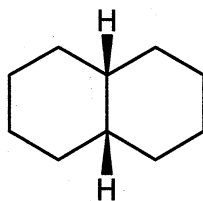
【問1】以下の化合物について、その構造を右下のトルエンの例にならって書け。非共有電子対や空軌道も図示すること。

- 1)  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$                       2)  $\text{CH}_3\text{CN}$   
 3)  $\text{CO}_2$                               4) ピロール ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ )



【問2】シクロアルカンの構造について、1) ~ 4) に答えよ。

- 1) 舟形配座のシクロヘキサンは、いす形配座のシクロヘキサンより不安定である。その理由を説明せよ。  
 2) *tert*-ブチルシクロヘキサンの最も安定な配座異性体の立体構造を書け。  
 3) *trans*-デカリン及び *cis*-デカリンの最も安定な配座異性体の立体構造を書け。

*trans*-デカリン*cis*-デカリン

- 4) *trans*-デカリンは環反転しない。その理由を説明せよ。

【問3】ラジカル連鎖反応機構で進行するハロゲンと炭化水素の反応について、1)～7)に答えよ。必要な場合は、表1の値を用いよ。また、反応速度については定常状態における速度とせよ。

- 1) プロパンを塩素化すると1-クロロプロパンおよび2-クロロプロパンが生成する。それぞれの反応について、連鎖伝搬段階の一对の反応式を示し、それぞれの反応式の反応熱( $\Delta H^\circ$ )を計算せよ。
- 2) 1)の反応で、水素1個あたりの反応性は、第二級水素：第一級水素 = 4 : 1 (25°C, 気体)である。この条件における1-クロロプロパンと2-クロロプロパンの生成比を整数で示せ。また、1)の反応を600°C程度の高温で行った場合、水素1個あたりの反応性が級数によらず、ほぼ等しくなる。この理由を説明せよ。
- 3) プロパンを臭素化すると1-ブロモプロパンおよび2-ブロモプロパンが生成する。それぞれの反応について、連鎖伝搬段階の一对の反応式を示せ。また、それぞれの反応式の反応熱( $\Delta H^\circ$ )を計算せよ。
- 4) 3)の反応で、水素1個あたりの反応性は、第二級水素：第一級水素 = 80 : 1 (150°C, 気体)である。塩素化反応の場合と比較して、水素1個あたりの反応性が級数に強く依存する理由を説明せよ。
- 5) 同一の条件において、1)の塩素化反応と3)の臭素化反応では、どちらの反応速度が大きいか。大きい方を示し、その理由を説明せよ。
- 6)  $\text{Cl}_2$ と $\text{Br}_2$ を1:1で混合して、プロパンのハロゲン化反応を行った。この反応における1-ブロモプロパンに対する2-ブロモプロパンの生成比は、1-クロロプロパンに対する2-クロロプロパンの生成比に近くなる。その理由を説明せよ。
- 7) 6)の反応における $\text{Cl}_2$ の反応速度は、同一の条件において $\text{Br}_2$ を加えず $\text{Cl}_2$ 単独で行った反応における $\text{Cl}_2$ の反応速度より小さくなる。その理由を説明せよ。

表1 種々のA-B結合の均一結合解離エネルギー

A-Bに おけるA	均一結合解離エネルギー (kcal/mol)		
	A-BにおけるB		
	-H	-Cl	-Br
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	101	85	70
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	98.5	84	71
$\text{Cl}-$	103	58	—
$\text{Br}-$	87	—	46