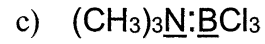
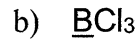


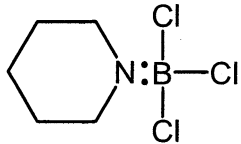
物理有機化学

【問1】以下の設問1)～3)に答えよ。

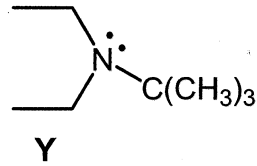
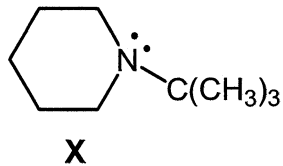
1) 次の a) から c) の化学式において、下線で指定した窒素およびホウ素原子の混成軌道をそれぞれ記号で示せ。



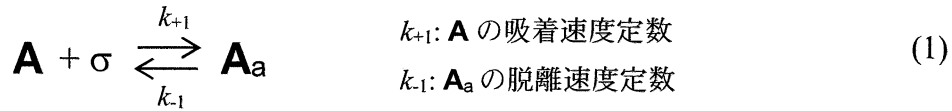
2) 次の錯体について最も安定な配座異性体の立体構造を書け。



3) 次の化合物 **X**, **Y** について BCl_3 と相互作用が強いのはどちらか。またその理由を簡潔に述べよ。



【問2】分子 **A** は固体表面上へ分子状でラングミュア型吸着するとする。ここで **A** の吸着および脱離は以下のようなスキームで表される。**A_a** は **A** の吸着種, σ は固体表面上の吸着サイトである。この吸着平衡について設問1) ~ 4) に答えよ。



1) 温度が一定である条件で **A** の吸着平衡時の被覆率 θ ($0 \leq \theta < 1$) が,

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (2)$$

と表されることを示せ。ここで $K (= k_{+1}/k_{-1})$ は吸着平衡定数, P は **A** の吸着平衡圧である。

2) θ が一定である条件では, KP が一定となることを示せ。

3) K は温度 T に依存し, その関係は吸着エンタルピー $-\Delta H$ を用いて,

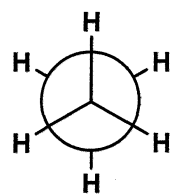
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (R \text{ は気体定数}) \quad (3)$$

と表される。式 (3) を用いて, θ が一定である条件で式 (4) が成り立つことを示せ。

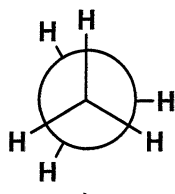
$$\frac{d \ln P}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4)$$

4) 式 (4) の微分方程式を解いて P と T の関係式を導き, それに基づいて吸着エンタルピー $-\Delta H$ を実験的に求める方法を簡潔に説明せよ。

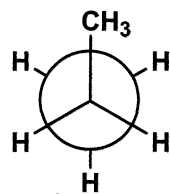
【問3】以下にエタン、プロパン、ブタンのコンホメーションおよびエネルギーの数値を示す。エネルギーの数値はいずれも最も安定な配座からのエネルギー差である。下図および数値を用いて、設問1)～4)に答えよ。



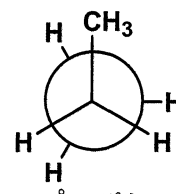
エタン
(ねじれ形)
 $0.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$



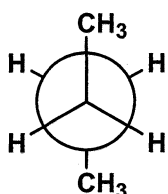
エタン
(重なり形)
 $2.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$



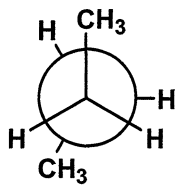
プロパン
(ねじれ形)
 $0.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$



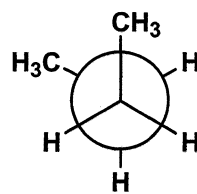
プロパン
(重なり形)
 $3.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$



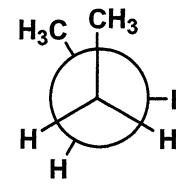
ブタン
(アンチ)
 $0.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$



ブタン
(重なり形1)
 $3.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$



ブタン
(ゴーシュ)
 $0.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$



ブタン
(重なり形2)
 $4.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 1) エタンとプロパンの配座異性体のエネルギーの値から、重なり形の関係にある一対のメチル基-水素の相互作用エネルギー（重なり形とねじれ形のエネルギー差）を求めよ。
- 2) 重なり形の関係にある一対のメチル基-メチル基の相互作用エネルギーを求めよ。
- 3) いす形のメチルシクロヘキサンについて、メチル基がエクアトリアル位にある配座とアキシアル位にある配座でエネルギーが異なる。この主たる要因を二つあげよ。
- 4) 3) の二つの主たる要因の寄与の大小関係（ほぼ等しい場合も含む）を考察せよ。メチルシクロヘキサンの二つの配座のエネルギー差は $1.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 程度である。プロパンやブタンのメチル基に相当する部分の炭素数が変化しても、エネルギー変化はほぼ等しいとしてよい。