

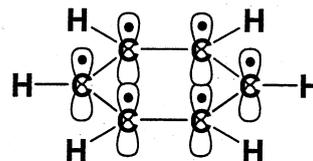
物理有機化学

【問 1】分子の構造と性質に関する設問 1) ~ 4) に答えよ。

1) 以下の化合物について、その構造を右下のベンゼンの例にならって書け。非共有電子対も図示すること。

a) CH_3OH

b) ピリジン ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)



2) 分子の極性について, a), b) に答えよ。ここで, H, B, N, F の電気陰性度は, それぞれ 2.2, 2.0, 3.0, 4.0 である。

a) BH_3 と NH_3 の分子の極性はどちらが大きい。また, その理由を説明せよ。

b) NH_3 と NF_3 の分子のもつ双極子モーメントの大きさは, それぞれ 1.46 D (デバイ) および 0.24 D である。N-H および N-F の電気陰性度の差と比較して, 分子の双極子モーメントの大きさの差が大きい理由を説明せよ。

3) エタン, エテン, エチンについて, 酸性度が高いものを左から順に並べよ。また, そのような序列になる理由を説明せよ。

4) いす形のモノハロゲン化シクロヘキサンについて, 置換基がエクアトリアル位にある配座異性体がアキシアル位にある配座異性体に反転したときの自由エネルギー変化を表 1 に示す。この自由エネルギー変化について, a), b) に答えよ。

a) F から Cl へと自由エネルギー変化が大きくなる理由を説明せよ。

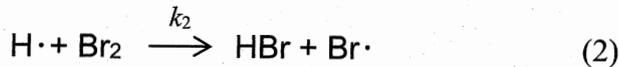
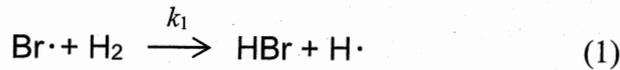
b) Br から I へと自由エネルギー変化が小さくなる理由を説明せよ。

表 1 一置換シクロヘキサンについて, 置換基がエクアトリアル位にある配座異性体がアキシアル位にある配座異性体に反転したときの自由エネルギー変化

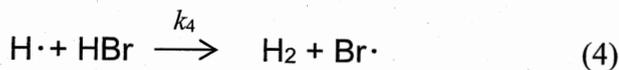
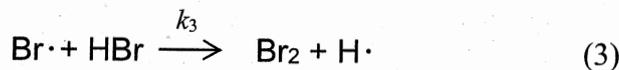
置換基	自由エネルギー変化 (kcal mol^{-1})
F	0.25
Cl	0.52
Br	0.55
I	0.46

【問2】ラジカル連鎖反応で進行する水素分子と臭素分子からの臭化水素生成の反応速度について考える。ここで、 k_i ($i=1\sim 6$) は、それぞれの段階の反応速度定数である。設問1)~4)に答えよ。

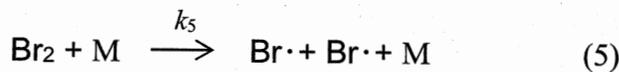
- 1) 2つの連鎖伝搬段階の反応式は、式(1)および(2)である。表2を用いて、式(1)および(2)の反応熱(ΔH°)を計算せよ。



- 2) 反応中間体 $\text{H}\cdot$ および $\text{Br}\cdot$ と、生成物である HBr との反応は、それぞれ式(3)および(4)と表される。これらの反応は HBr の生成速度の低下に寄与する可能性がある。その寄与は、式(3)ではほぼ無視でき、式(4)の方で大きい。その理由を説明せよ。



- 3) このラジカル連鎖反応の連鎖開始段階および連鎖停止段階は、それぞれ式(5)および(6)である。ここで、式(1), (2), (4), (5), (6)を用いて、反応中間体ラジカル分圧の時間変化 $d[\text{H}\cdot]/dt$ および $d[\text{Br}\cdot]/dt$ をそれぞれ式で示せ。ここで、 $[X]$ は成分 X の分圧を示す。



(ここでは $\text{M} = \text{Br}_2$ or H_2)

- 4) 3) で求めた2つの式に定常状態近似 ($d[\text{H}\cdot]/dt = d[\text{Br}\cdot]/dt = 0$) を適用し、 HBr の生成速度 $d[\text{HBr}]/dt$ を $[\text{H}_2]$, $[\text{Br}_2]$, $[\text{HBr}]$ および上記の速度定数を用いて表せ。

表2 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)
H-H	104
Br-Br	46
H-Br	87