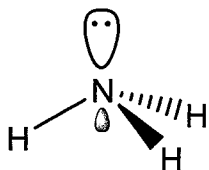
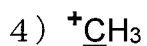
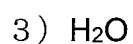
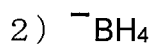
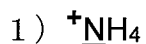
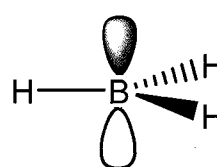


物理有機化学

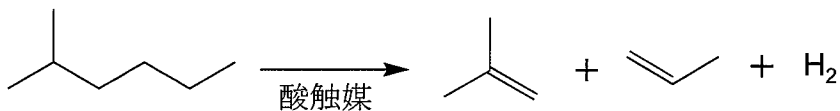
【問 1】 以下の化合物および化学種について， NH_3 および BH_3 の例を参考に，それぞれの化合物および化学種の下線の原子の混成軌道として， sp ， sp^2 ， sp^3 の中から適切なものを選び，それぞれの化学構造式を示せ。非共有電子対や空軌道も記述すること。

例

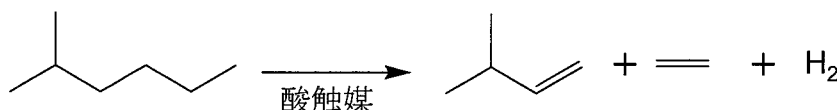

 sp^3

 sp^2


【問 2】 以下の 1) と 2) の反応について，反応条件が同一な場合に，i) と ii) のどちらの反応が速く進行するかをそれぞれ答えよ。また，その理由を簡潔に述べよ。

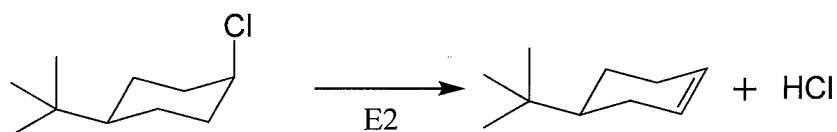
1) i)



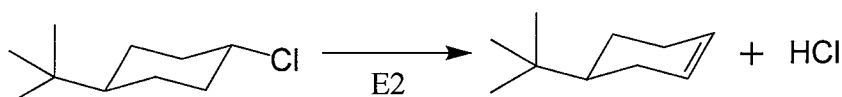
ii)



2) i)



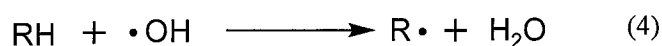
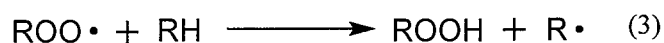
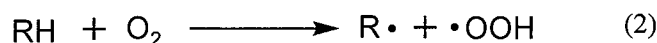
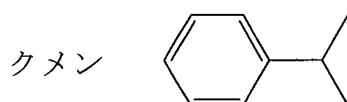
ii)



【問3】環状化合物について、以下の設問に答えよ。

- シクロヘキサン (C_6H_{12}) の燃焼熱は 944 kcal/mol であり、シクロプロパン (C_3H_6) の燃焼熱は 500 kcal/mol である。ここで、シクロヘキサンおよびシクロプロパンにおいて CH_2 基 1 つあたりの燃焼熱をそれぞれ計算せよ。
- 1) で得られたシクロヘキサンおよびシクロプロパンにおける CH_2 基 1 つあたりの燃焼熱が異なっている理由の 1 つについて、立体配座の観点で説明せよ。
- 1) で得られたシクロヘキサンおよびシクロプロパンにおける CH_2 基 1 つあたりの燃焼熱が異なっているもう 1 つの理由について、結合角ひずみの観点で説明せよ。特に、炭素原子の sp^3 混成軌道同士の相互作用に着目すること。

【問4】ラジカル連鎖反応機構で進行するクメンと酸素分子からのクメンヒドロペルオキシド合成について、以下の設問に答えよ。クメンの化学構造式を以下に示す。また、ラジカル連鎖反応の素反応群の一部について、クメン分子を RH として以下に示す。



- $\text{R}\cdot$ を化学構造式で示せ。
- クメンと酸素分子の反応は、同一条件でのイソブタンと酸素分子の反応より速く進行する。その理由を簡潔に説明せよ。
- 反応初期の連鎖伝搬段階の素反応を式(1)~(5)からすべて選べ。
- 反応初期の連鎖開始段階の素反応を式(1)~(5)からすべて選べ。
- ある程度反応が進行した際に寄与が大きくなる連鎖開始段階の素反応を式(1)~(5)から 1 つ選べ。
- 連鎖停止段階や連鎖開始段階により得られる副生成物のうち、有機化合物 3 つを R を用いずに化学構造式で示せ。