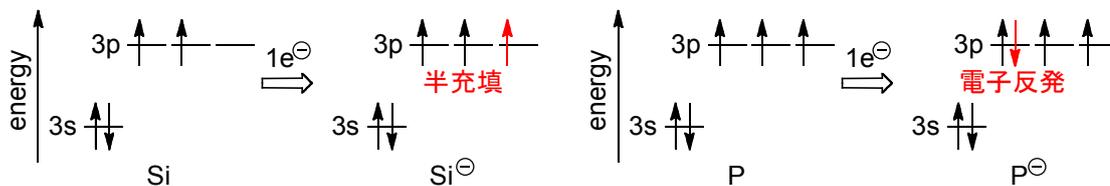


第2回

(1) ケイ素とリンの電子親和力を比較するとリンの方が大幅に小さい。その理由を定性的に述べよ。



ケイ素は一電子受け取ることにより p 軌道が半充填されるので安定化するのに対し、リンは一電子受け取ることによって p 軌道の 1 つが充填され、この際の電子反発の分だけ不安定化するので、電子親和力はケイ素よりリンの方が小さい。

(2) 次の元素のうちランタノイド収縮が見られるものはどれか。

Li, P, Ti, Ge, Ru, Te, Ba, Ir, Bi

ランタノイド収縮はランタノイド元素より重いものに見られる現象なので、**Ir** と **Bi**。

(3) 次の化合物の中心原子の原子価・酸化数・結合数・配位数を数えよ。

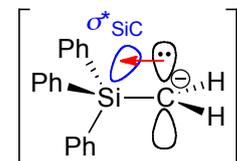
	原子価	酸化数	結合数	配位数
(a) PH_3	3	3	3	3
(b) CH_3^+	4	-4	3	3

原子価 = 結合数 + 形式電荷, 酸化数 = 分子の電荷 - 配位子の電荷

結合数 = 注目原子が持つ 2 中心 2 電子結合の数, 配位数 = 注目原子に結合している原子の数

(4) ケイ素の α 位にあるカルボアニオンは安定化されるが、この際の軌道相互作用を図示せよ。

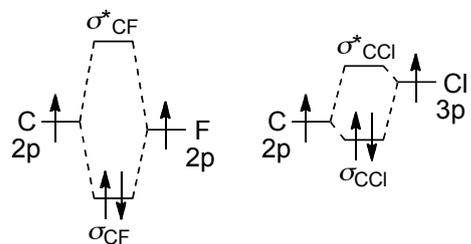
ケイ素と置換基の反結合性軌道に対してカルボアニオンの lone pair が流れ込む。



第3回

(1) アルキルリチウムを調製する際に他のハロゲン化アルキルと比較してフッ化アルキルの反応性が低い理由を反応機構から類推して定性的に述べよ。

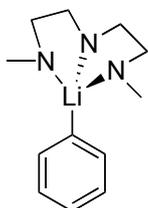
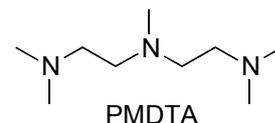
アルキルリチウムが生成する際は、炭素-ハロゲン結合の反結合性軌道への電子移動から反応が開始する。炭素と同周期のフッ素は 2p 軌道同士で結合を作るので、反結合性軌道 σ_{CF}^* はエネルギー準位が高い。これに対して炭素と異なる周期の塩素は、炭素の 2p 軌道と塩素の 3p 軌道で結合を作るため、反結合性軌道 σ_{CCl}^* のエネルギー準位は低くなる。反結合性軌道 σ^* へ電子を入れるときには軌道エネルギーの低い方が有利であるため、フッ化アルキルの反応性は低くなる。



(2) Li 金属は硬くてアルカリ金属の中では反応しにくい。反応性を向上させるための工夫を考えよ。表面積を増やすために Li を小さな粒にすれば良い。実際には高級飽和炭化水素中で Li 金属を加熱して融解させ、Li 金属の粒が小さくなった状態で凝固させると、Li 粉末が得られる。(第4版実験

第 4 回

(1) THF 溶液中でフェニルリチウムは通常二量体と単量体の平衡にあるが、これに対して 1 当量の PMDTA を添加すると単量体に収束する。単量体の溶液中での構造を予測せよ。



左図参照

(2) Grignard 反応剤 RMgCl を調製する際、 R が 1 級アルキルよりも 3 級アルキルの方が RMgCl の生成が速い。反応機構を考えて理由を説明せよ。

Grignard 反応剤の生成機構は右に示した 1 電子移動機構であると考えられており、式 2 において生成するアルキルラジカル中間体の安定性が反応速度を決める。アルキルラジカル中間体は多置換のものの方が安定であるため、3 級塩化アルキルの方が 1 級塩化アルキルよりも反応性が高い。

