

## 問題20. アルカンをバラバラにする

1960年代、スイスのティノ・ガウマン教授 (Prof. Tino Gäumann) は、アルカンが高密度ガンマ線によってどのように放射線分解されるかを研究していた。

アルカン分子に電離放射線が照射されると、共有結合が無作為に切断され、ラジカルと呼ばれる断片に変化する。ここでは、同一分子内で2個以上の結合が切断される場合は無視する。これらラジカルは無作為に再結合する。例えば、放射線を照射したメタン  $\text{CH}_4$  はH原子とメチルラジカルに分解される。これらのラジカル断片の再結合により  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  が生成される。

より炭素数の多いアルカンではC-H結合とC-C結合の両方が切断されるが、この問題では、すべての結合が等しい確率で無作為に切断されると仮定してよい。(訳注: また、この問題では任意のラジカル種間の結合形成の確率は等しいと考える。さらに、この問題では再結合によって生成した化学種がさらに分解することは考えない)

最初にエタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) の放射線分解について考えよう。どのエタン分子も結合は1つしか切れず、H原子、メチルラジカル ( $\text{CH}_3\cdot$ )、およびエチルラジカル ( $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ ) のみが生成すると仮定する。

**20.1** エタンの放射線分解において、再結合によって生成する化合物を全て描け。

**20.2** エタンの放射線分解において生成する全てのラジカル種について、得られる確率を計算せよ。

2つのラジカル種A、Bが結合して分子ABを形成するとき、再結合によって分子ABが得られる確率は  $2 \cdot p(A) \cdot p(B)$  に等しい (訳注:  $p(A)$ 、 $p(B)$  はそれぞれ全ラジカル種に対するA、Bの生成確率である)。A = Bの場合 (訳注: AとBが同一ラジカル種の場合)、 $\text{A}_2$  (訳注:  $\text{A}_2$  は2個のAから生成する化学種である) が得られる確率は  $p^2(A)$  である。メタンの放射線分解におけるラジカル断片の再結合では、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  が1:2:1の比率で生成する。

**20.3** エタンの放射線分解で得られるすべての生成物の比率を求めよ。問2が解けなかった場合、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  の生成確率をそれぞれ1/4、1/2、1/4とせよ。

## 問題20. アルカンをバラバラにする

単一種のアルカンの放射線分解から得られる生成物の種類や分子量の分布は、アルカンの炭素数や分岐が多くなるにつれて劇的に複雑になる。

エタンからプロパン( $C_3H_8$ )へ1つ炭素数を増やし、同様に放射線分解を考えるとこのことが分かる。いずれの分子も結合が1つだけ切断されると仮定すると、プロパンの放射線分解において、H原子、メチルラジカル( $CH_3\cdot$ )、エチルラジカル( $C_2H_5\cdot$ )、および2種類のプロピルラジカル( $C_3H_7\cdot$ )が生成する。

**20.4** プロパンの放射線分解において、再結合によって生成する化合物を全て描け。

**20.5** プロパンの放射線分解において、生成する確率が最も低い生成物と最も高い生成物をそれぞれ答えよ。

**20.6** プロパンの放射線分解において、得られる全ての*n*-アルカンの比率を求めよ。