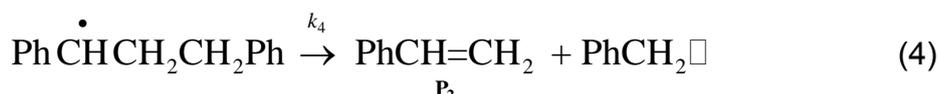
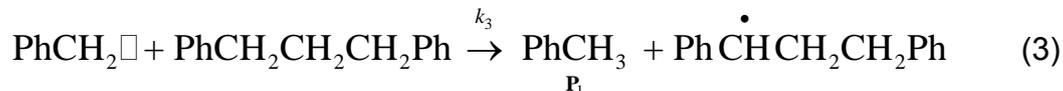
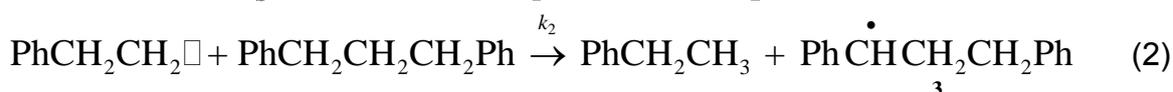
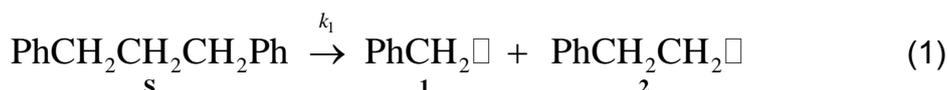


注意：式の □ はフリーラジカル記号・の文字化けです(計9箇所)。

### 問題9 フリーラジカル反応の速度論

熱分解は石炭を液体燃料や化学原料に変換するのに重要な工業プロセスである。石炭の構造は、短い脂肪族架橋でお互い結合された多環芳香化合物単位の3次元ネットワークと考えられている。熱分解のモデル研究で $\alpha,\omega$ -ジフェニルアルカンはしばしば石炭のモデル合成物として使われる。

1,3-ジフェニルプロパンの熱分解で主生成物としてトルエンとスチレン、副生成物としてエチルベンゼンと他の炭化水素が得られる。以下の熱分解のメカニズムが提案されている(第1段階が最も遅い):



- ラジカル2に定常状態近似を適用してエチルベンゼン生成の副反応に対する速度式を導け。
- 定常状態におけるラジカル1と3の濃度比を求めよ。

上記の反応に加え、2つのラジカルは再結合することができる。再結合の速度定数  $k_R$  は全てのラジカルに対して同じであるとする。



注意：式の □ はフリーラジカル記号・の文字化けです(計9箇所)。

3. 問1と2における定常状態の式でなぜこれらの反応を無視することができるのか、その理由を答えよ。

4. 反応混合物中に他のラジカルよりもずっと多く存在するラジカルがある。そのラジカルは何か、以下の a)~c) から選べ。

a)  $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$  (理由：最も安定なラジカルだから)

b)  $\text{PhCH}_2\text{□}$  (理由：β-解離反応(4)の速度定数が連鎖成長反応(3)の速度定数より大きいから)

c)  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{□}$  (理由：系に蓄積されるから)

5. トルエン生成の速度式を求めよ。反応次数を決定せよ。素反応の活性化エネルギーを用いて有効活性化エネルギーを表せ。

出典

J. Anal. Appl. Pyrolysis 54 (2000), 109. DOI: [10.1016/S0165-2370\(99\)00084-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00084-4)

J. Org. Chem. 47 (1982), 4903. DOI: [10.1021/jo00146a017](https://doi.org/10.1021/jo00146a017)