

● 黒い服が日光であつくなるのは、光を吸収して振動緩和で熱を放出しているからですか。

→ 太陽熱を利用することを目的とした製品には、黒いものが多いですね。黒い物質が可視光を吸収し、白い物質は可視光に対し透過・散乱・反射のいずれかをするというのは正しいでしょう。そして吸収された可視光のエネルギーがケイ光発光などの一部の過程を除けば、色素自体か、または周囲の(衣服の場合は色素の周囲ですから、繊維ですかね) 物質の熱に変換されるのもその通りかと思います。

更に考慮すべきは、赤外線などです。「黒」というのを、定義としての黒、つまりすべての波長の光を吸収するものとするなら別ですが、可視光に対して黒であっても、赤外光を吸収するかしらないかは、また別ののだと思われるからです。そのような例がないか探してみました。「遮熱塗料」で検索すると、企業による宣伝のページなどがでてきますが、赤外領域を反射する材料を混ぜてある塗料を家屋の屋根や壁に使うことにより、遮熱の効果があるようです。普通の塗料と遮熱塗料を塗り分けた物体では、見た目の色が似ていても、日光下の表面温度の上昇度合いは違うようです。

なお、もうひとつ気をつけておかなければならないことがあります。質問者は、「黒い物体が」と書かずに「黒い服が」と書いていますが、衣服を着用して暑く感じるということと、衣服の素材の温度が上昇し得るということは区別しなければいけません。前者は、風通しなどによっても違うでしょう。白い衣服も、鏡のように光を全反射するのではないと思います。まあ、ものによるのでしょうが内側に光の一部が通りますよね。そうすると、十分に衣服の風通しが良いという条件で比較をしたら、光の一部を通す白い服よりも、黒い衣服を着ているほうが涼しいという場合もあると思われます。また、日焼けを気にする場合には、なるべく UV をカットできるよう、白より黒の方が良いという判断もあるかもしれません。効果のほどを検証をしているところは見つけれませんでしたでしたが、黒い服の上に白い服を重ね着するのがよいという考えもあるようです。

● k と k' の違いは何ですか。

→ k' という記号が一般的なのではありませんが、二次の反応速度定数が k だったときに、基質 A の濃度を「反応を通して一定である」としてみなす擬一次の反応速度定数 $k[A]$ を k' としました。

式で書くなら、 $-d[B]/dt = k[A][B] = k'[B]$ ということです。 k' は、 s^{-1} の単位になりますから、一次反応速度定数（分子内反応など）と直接大小関係で比較することができます。

● ベンゾフェノンの励起状態について、 $\pi\pi^*$ では、どちらの半占有軌道も π 共役系により非局在化しているとはどういうことですか。 $n\pi^*$ と比較して解説して欲しいです。

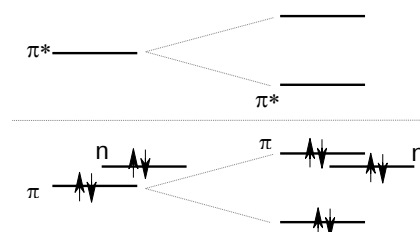
→ 質問者くんは、なにが分からないのだろう？ 半占有軌道は、 π 軌道、 π^* 軌道ですね。電子遷移前に HOMO、LUMO だった分子軌道です。その軌道が π 共役系により非局在化しているという表現が良くないのかな。その軌道が π 共役しており、そこに入っている不対電子は非局在化している、なら通じますか。

$n\pi^*$ では、酸素上の孤立電子対（ n 軌道電子）の一方から π^* 軌道に電子が遷移します。 n 軌道は、 π 系と直交していますから、分子全体に非局在化することはできませんので、 n 軌道中の不対電子は、ラジカルとしての反応性が強く現れます。 $n\pi^*$ の π^* 軌道にしる、 $\pi\pi^*$ の π 軌道や π^* 軌道にしる、カルボニルの二重結合とフェニル基とに共役して広がっている軌道ですから、そこに電子が入ると非局在化します。

● ビフェニルベンゾフェノンでは、 π も π^* も共役により非局在化していると言っていたが、ベンゾフェノンでは局在化してビフェニルベンゾフェノンでは非局在化する理由がよくわからなかった。

→ まず化合物名。ビフェニルベンゾフェノンではありません。4-フェニルベンゾフェノンです。

次に、「ベンゾフェノンでは π 系が局在化している」という説明はしていません。フェニル基がビフェニルになることによって、共役系の広がりが大きくなるので π 分子軌道の間隔が狭くなる効果があるのはわかりますよね。授業では、右のような模式図を書いて、4-フェニルベンゾフェノン（模式図、右）では第一励起が $n\pi^*$ ではなく $\pi\pi^*$ になっているという説明をしました。なお、 n 軌道は酸素上にありますので、 π と π^* の中間より低く書いています。また、エネルギーの大小関係は定量的なものではありません。



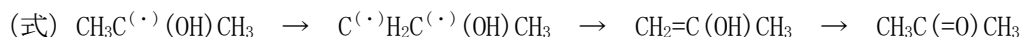
● ラジカル反応性としては、水素引き抜きは、酸素上 (-OH) からは起こらないというのは、炭素上の水素 (C-H) と比べたとき、ということですか。2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルからアセトンが生じる反応では、酸素上の水素が引き抜かれているので、疑問に思いました。

→ ラジカルが引き抜く水素は、 O 上のものではなく C 上のものです。プロトンが引き抜かれる反応 (塩基による反応) では、引き抜かれた結果生じる共役塩基 (アニオン) がより安定な位置で抜かれますが、ラジカル的に水素が引き抜かれる反応では、結合エネルギーの小さい方が切れるからだと言いました。

ベンゾフェノンの $^3\text{n}\pi^*$ は、授業でも説明したとおり酸素ラジカルとしての性質を持っており、これが (O-H ではなく) C-H の水素を引き抜きます。その結果、2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルを生じます。なお、この2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルが還元剤として働き、基底状態のベンゾフェノンをケチルに変え、自身はアセトンとなる反応は、この2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルが相手から水素を引き抜くわけではありません。むしろ、相手に水素を与えている形です。この反応には、次の2つの説明が可能だと思います。

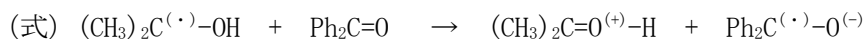
(以下の①、②のいずれであるかを示すような実験的な結果は持っていませんが、教科書には、「2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルが還元剤として働く」とも書いてあるし、②じゃないかなという気がしています。間違っているかもしれませんが。)

① 2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルからの水素が、ラジカル的に (基底状態のベンゾフェノンに) 与えられる場合。この場合は、やはり結合エネルギーの小さい C-H の方が優先してもおかしくないですね。ただし、2位炭素上には水素は残っていないので、1位炭素上からです。その場合でも、(これは授業中にも説明しましたが) アセトンのエノール体を与えますので、互変異性化によりアセトンを与えることになります。



つまり、ラジカル的に切れているのが、 O-H なのか C-H なのかは、生成物がアセトンであるということからは判断できません。

② 次に、これがラジカル反応ではないという可能性。つまり、水素の移動を、形式的に、プロトンの脱離、電子移動、相手へのプロトンの付加、の3段階で考えるというものです。電子の移動はもちろん相手を還元する反応のキモの部分です。2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルは、アセトンのケチルラジカル (アセトンに電子をひとつ入れて生じる $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}-\text{O}^{\cdot-}$ のこと) の酸素がプロトン化された構造を持っています。2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカル、または脱プロトンにより生じたアセトンのケチルラジカルが、より還元されやすいベンゾフェノンに電子を与え、還元します。この電子移動反応を書いてみると、次のようになります。



上は2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルとして、下はアセトンケチルとして書いています。生じたベンゾフェノンケチルにプロトンが付加してやれば、反応式が完成するわけです。結果的に、水素原子はラジカルではなくプロトンとして移動しているので、電気陰性度の高い酸素上の水素が移動していることが予想されます。