

## 7月2日(2019) 学修相談実施報告

### 来室学生

二回生 女子 一名

一回生 男子 一名

計二名

### 質問内容

#### 二回生

1. 有機化学のテキスト(マクマリー)の問題がわからない。例えば  $\text{SN}_2$  や  $\text{E}_2$  反応の問題にどう答えたらよいかわからない。教科書には問題の解答が載っていないが、問題の解答集はないのか。
2. 物理化学の速度論(速度式)もわからない。

#### 一回生

1. VSEPR が何か理解できていないので、問題 5-23 に解答できない。

### 回答内容

#### 二回生

1. 質問の反応は(有機)反応の反応機構を表すもので、 $\text{SN}_2$  の S は置換(substitution)反応、N は核を求める(nucleophilic)の意、2 は 2 分子を表わす。つまり求核 2 分子置換反応を指している。実際には教科書のモデル反応で反応がどのように起こるかを理解すればよい。 $\text{SN}_1$  は置換基の脱離が先に起こるので、反応は 1 分子的だと考える。それぞれについて図を書いて説明(遷移状態については触れなかった)。 $\text{E}_2$  については、私の誤解もあったので、教科書に沿った簡単な説明に留めた。解答集については、少なくとも相談室には置かれていない、出版されているとは思いますが知らないなので、学科の先生に尋ねて後日教える、と回答。
2. 速度式のところは、考え方は難しくないので、一度丁寧にやれば理解できる、として、速度式の簡単な考え方と式の表わし方について簡単に説明した。後は具体的な問題に当たってみて、次回質問に来ればどうか、と回答。

#### 一回生

1. 1 中心分子の立体構造を予測するとき、その分子の結合に関わるすべての電子対を、結合電子対と孤立電子対の 2 組に分け、これらの電子対間の反発が最も小さくなる構造が最も安定であるとする VSEPR の考え方を詳しく説明した後、問題 5-23 に解答してもらい、自分で正解が得られることを確かめた。

## 7月4日(2019) 学修相談実施報告

### 来室学生

三回生      男子 一名  
                 女子 一名  
一回生      男子 一名  
計三名

### 質問内容

#### 三回生

1. 錯形成剤(pada)と3種の金属イオン  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ との錯形成定数を吸光光度法で求めたが、定数の大きさの違いを、金属イオンの性質と配位結合の結合様式からどのように説明できるか。
2. モル吸光係数の大きさと許容遷移、禁制遷移の意味およびそれらとの関係が知りたい。d-d 遷移は禁制遷移か。
3.  $\text{H}_2\text{pada}^{2+}$ について  $\text{pK}_{\text{a1}}$ 、 $\text{pK}_{\text{a2}}$ の値が記されているが、その意味は何か。

(男子)

4. 機能分子化学実験でエステルの加水分解速度の速度定数を求めた。実験のプレゼンの課題として、エステルおよびアルカリの初濃度をいくつか変えた実験を行ない、その結果についてまとめたいと思うが、反応速度と速度式をよく理解していないので、どのようにまとめたらよいかわからない。

(女子)

#### 一回生

1. 混成軌道のところがわからない。例えば教科書の例題 5-14 とその解答が全くわからない。

### 回答内容

#### 三回生

1. 遷移金属イオンの電子配置と錯形成定数との関係について、いま即答できるところはない。錯体を形成するには、配位している水分子と配位子との交換(反応)が必要なので、水和の強さ(水和エネルギー)との関係があるかもしれない。シュライバー・アトキンスの無機化学にはそれに関連した記述があるので、それを参考にしてはどうか、と回答。
2. 吸収(発光)遷移の許容・禁制遷移には、スピン禁制と対称性禁制がある。後者では、電子状態を表す波動関数が共に偶関数または奇関数であれば、これ等の状態間の遷移は禁制になる。わかり易い例は、原子軌道の 1s-2s 間や 2p-3p 間の遷移で、いずれの場合も波動関数が共に偶関数や共に奇関数であるので、禁制遷移になる。禁制遷移では厳密には状態間の遷移は起こらないので、吸収は見られないが、実際には吸収の小さなものを禁制遷移、大きなものを許容遷移と称している。目安としては吸光係数  $\epsilon$  が数 100 程度以下のものを禁制遷移、数 1000 から  $10^4$  程度以上のものを許容遷移と考えればよい。d-d 遷移は d-軌道の g の添え字( $e_g$ 、 $t_{2g}$ )からわかるように、偶関数間の遷移なので禁制

遷移になり、実際吸光係数は数 100 程度である、と回答。

3.  $\text{H}_2\text{pada}^{2+}$ の酸解離定数(対数)を表して、その値から、どの pH 領域でどの化学種が主に存在するかわかる、と回答。 実験で緩衝溶液を用いている理由がわかる。
4. 実験の全体像、簡単には何を変数として速度式をたて、その速度式を積分した結果から速度定数が得られる事、速度式と実験結果の整合性、について充分には理解できていなかったのもので、必要な説明(速度式(1)を初期条件式(2)の下、積分すると式(3)が得られること)をした後、何故初濃度を変えて実験をしようとしたか、その意図が明確ではなかったのもので、プレゼンでの主旨を纏めて次回再度相談に来るように勧めた。

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A] \cdot [B] \quad (1)$$

$$[A](t) = [A]_0 - x(t), \quad [B](t) = [B]_0 - x(t), \quad x(0) = 0 \quad (2)$$

$$\left( \ln \frac{[A]}{[A]_0} - \ln \frac{[B]}{[B]_0} \right) = k_r ([A]_0 - [B]_0)t \quad (3)$$

一回生

1. 1s-軌道同士を用いた  $\text{H}_2$  分子の化学結合の説明から始めて、p-軌道による  $\sigma$ -結合、 $\pi$ -結合の形成について簡単に説明した後、 $\text{sp}$ 、 $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}^3$  の混成軌道とその形について説明した。混成軌道を理解する上で大切な点は、 $\text{p}_x$ 、 $\text{p}_y$ 、 $\text{p}_z$ -軌道をそれぞれ  $x$ 、 $y$ 、 $z$ -方向の単位ベクトルと考えると、 $\text{sp}^2$  や  $\text{sp}^3$  では、 $\text{p}^2$ あるいは $\text{p}^3$ の混成から任意の方向を向いたp-軌道が合成され、それとs-軌道の混成を考える( $\text{sp}$  混成と同じ)と、 $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}^3$  混成軌道の 1 つが得られる、と考えると理解し易い、と説明し、例題の分子( $\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CH}_2$ )の化学結合すべてを  $\text{sp}$ 、 $\text{sp}^2$  混成軌道により描くことができることを、結合の様式図を描いて示した。

以上