

平成23年10月入学，平成24年4月入学
大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻

<一般選抜>

専 門 科 目
化 学

注 意

- 1 解答はじめの合図があるまでは，注意を読むだけで，問題冊子や解答用紙等に触れてはいけません。
- 2 問題冊子は1冊，解答用紙は19枚，下書用紙は1枚です。
- 3 全ての解答用紙に受験番号を記入してください。
- 4 各問題の解答は，それぞれ指定された解答用紙に記入してください。
- 5 解答用紙は，ホッチキスを外さないでください。
- 6 試験終了後，問題冊子と下書用紙は必ず持ち帰ってください。

平成23年10月入学, 平成24年4月入学
大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻
<一般選抜> 入学試験問題

【試験科目：専門科目】

I 次の問題1と2に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題1 以下の問1～5に答えよ。ただし、 H, V, S, P, T はそれぞれ系のエンタルピー、体積、エントロピー、圧力、温度を表す。また、気体定数を R とする。

問1 可逆過程におけるヘルムホルツエネルギー A の微小変化 dA を dT, dV および上記の量を用いて表せ（物質量の変化はここでは考慮する必要がない）。

問2 問1の結果を参考に、 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ を P と T を用いて表せ。また、その理由も記せ。

問3 問2の結果を参考に、van der Waalsの状態方程式に従う気体1モルの一定温度 (T) 下における体積変化 (V_1 から V_2) によるエントロピー変化 ΔS を求めよ。

問4 氷の融解のモルエンタルピー ΔH は 1 atm において $\Delta H = 6010 \text{ J mol}^{-1}$ であり、また、融解によるモル体積変化は $\Delta V = -1.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。融解のモルエントロピー ΔS を計算せよ。また、固体-液体の相境界線の勾配 $\frac{dP}{dT}$ の符号を示し、それについて説明せよ。

問5 1モルの理想気体が断熱的に体積 V_1 から V_2 に変化するとき、対応する温度は T_1 と T_2 であった。この気体のモル定容熱容量を C_v (定数) として、これらの体積と温度のあいだに成り立つ関係式を導け。

問題2 図1は調和振動子のポテンシャル $[k(l-l_0)^2/2]$ (破線, k :力の定数)と二原子分子の完全な核間ポテンシャル (実線) との比較を示す. 以下の問1~5に答えよ. ここで H 原子の質量は 1.66×10^{-27} kg とする.

問1 二原子分子の振動を扱う場合, 調和振動子近似が成り立つ場合と成り立たない場合について述べよ.

問2 ポテンシャル $V(l)$ を平衡結合長 (核間距離) $l=l_0$ のまわりでテイラー展開すると

$$V(l) = V(l_0) + \left(\frac{dV}{dl} \right)_{l=l_0} (l-l_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dl^2} \right)_{l=l_0} (l-l_0)^2 + \dots \quad (1)$$

となる. $V(l)$ として次のモースポテンシャルがよく用いられる.

$$V(l) = D \left(1 - e^{-\beta(l-l_0)} \right)^2 \quad (2)$$

ここで, D と β は分子によって決まる定数である. k の定数と D および β との関係を導け.

問3 H_2 分子では問2のパラメーターは $D = 7.61 \times 10^{-19}$ J, $\beta = 0.0193$ pm⁻¹, $l_0 = 74.1$ pm である. 問2で得られた関係式により H_2 分子の振動数を求めよ (Hz 単位). また, 核間距離が 50 pm 変化するとき調和振動子ポテンシャルが解離エネルギーに等しくなるとして, H_2 分子の振動数を求めよ.

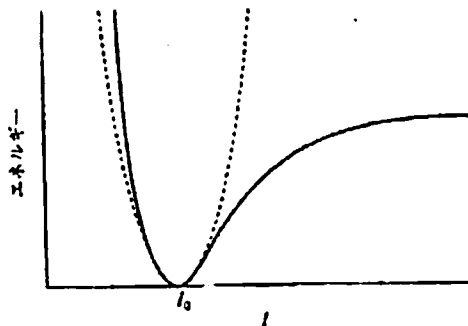
問4 モースポテンシャルを用いると振動量子数 n の振動エネルギー E_n (cm⁻¹ 単位で表す) は次式で与えられる.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e x_e \quad (3)$$

一酸化炭素 CO では $\omega_e = 2170$ cm⁻¹, $\omega_e x_e = 13.3$ cm⁻¹ である. 量子数 $n=0$ と $n=1$, および $n=50$ と $n=51$ の振動準位間のエネルギー間隔を求めよ.

問5 (3)式を用いて CO 分子の結合の解離が起こる振動量子数 n と $n=0$ から測った解離エネルギー (cm⁻¹ 単位) を求めよ.

図1 調和振動子のポテンシャル (点線) と実際の分子のポテンシャル (実線)



II 次の問題 1～3 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題 1 体積変化が起こらない容積 1 L の容器に水 322 g が入れられ、密閉されている。容器内部には水以外の物質はなく、常に熱平衡状態にあるものとする。

次の問 1～3 に答えよ。必要であれば以下の水の実験値を参考にせよ。

三重点: 温度 0.01 °C, 圧力 0.006 bar

臨界点: 温度 373.85 °C, 圧力 220.3 bar, 密度 0.322 g cm⁻³

20 °Cにおける蒸気圧: 0.023 bar

1 bar = 0.1 MPa, 1 atm = 101325 Pa

問 1 容器内の温度を 20 °C に保ったとき、容器内にはどのような相が存在しているかを記せ。さらに、複数の相が存在している場合、それらの相で等しい値をとる示強的熱力学量を列挙せよ。

問 2 温度を 20 °C から 400 °C までゆっくりと上昇させた。この過程で相変化は観測されるか。観測される場合は何°C でどのような相変化が観測されるかを記述せよ。異なる温度で複数回観測される場合はそれぞれについて記述せよ。観測されない場合はその理由を説明せよ。

問 3 三重点における水蒸気は理想気体と見なせるとする。このとき、気相における水分子の単分子分配関数は $z = z_{\text{trans}} z_{\text{int}}$ であり、並進運動に関する 1 分子分配関数は

$$z_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$$

で与えられる。ここで、 m は水分子の質量、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 h はプランク定数、 V は気体の体積である。分子内運動（振動、回転、電子）に関する分配関数 z_{int} は体積 V に依存しない。 N 分子からなる気体の分配関数は

$$Z = \frac{1}{N!} z^N$$

であり、ヘルムホルツ(自由)エネルギーは $A = -kT \ln Z$ で与えられる。以上より、水蒸気の圧力が

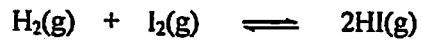
$$p = \frac{NkT}{V}$$

で与えられることを示せ。

問題2 25℃における水素とヨウ素との反応は次のように表される。



一方、高温において、この反応は下記のように表され、ヨウ化水素の生成について反応機構は次のように提案されている。



反応機構



次の問1～3に答えよ。必要ならば気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

- 問1 25℃、固体のヨウ素存在下において、水素およびヨウ化水素の分圧はそれぞれ 1.0 atm および 0.59 atm であった。この反応の平衡定数 K_p および標準ギブスエネルギー変化を求めよ。
- 問2 高温において、反応機構にしたがいヨウ化水素の生成速度式を導け。ただし、反応(2)は反応(3)に比べて非常に速いものとする。
- 問3 反応(3)の速度定数は、145℃において $1.12 \times 10^5 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、247℃において $4.00 \times 10^5 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。反応(3)の活性化エネルギーを求めよ。

問題3 次の問1～3より2問選んで解答せよ。解答用紙には選択した問題番号を明記せよ。

問1 電子配置 $1s^1 2p^1$ で表されるヘリウム原子の励起状態について以下の間に答えよ。

- (1) 取りうる全軌道角運動量 L , 全スピン角運動量 S , 全角運動量 J を求め、原子の項の記号を全て記せ。また、求めた項の状態に対して縮重度を記せ。
- (2) 上記のような二電子系では取りうるスピン関数は、規格化されたスピン関数 α と β を用いて、以下の四通りで表される。

$$\begin{array}{ll} \alpha(1)\alpha(2) & \beta(1)\beta(2) \\ (1/\sqrt{2}) [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] & (1/\sqrt{2}) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{array}$$

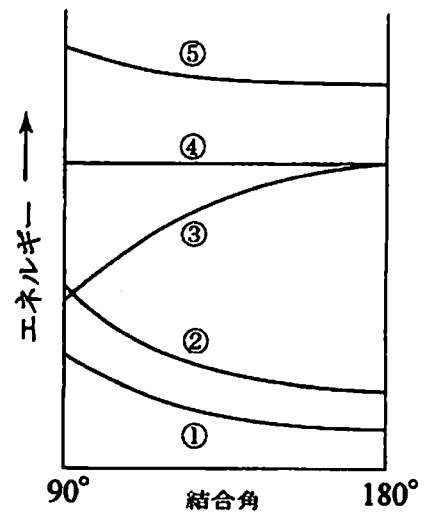
ただし、1, 2は電子につけた番号である。

- (a) これらのスピン関数で表される状態の全スピン角運動量 S およびその z 成分 M_S をそれぞれ求めよ。
- (b) $1s$ と $2p$ 軌道を規格化された関数 $\phi(i)$ と $\psi(i)$ ($i=1$ or 2) でそれぞれ表し、この励起状態の取りうる空間波動関数を理由とともに全て記せ。
- (c) 上記スピン関数と(b)で求めた空間波動関数を組み合わせて、電子配置 $1s^1 2p^1$ に対する規格化された状態関数を理由とともに全て記せ。

問2 右図は AH_2 型分子 (A : 第二周期の原子) の価電子についてのウォルシュの相関図である。直線型分子における①から⑤の分子軌道に主に寄与する原子軌道は、

- ①: A 原子の $2s$ と (H 原子の $1s$) $\times 2$
- ②: A 原子の $2p_z$ と (H 原子の $1s$) $\times 2$
- ③: A 原子の $2p_y$
- ④: A 原子の $2p_x$
- ⑤: A 原子の $2s$ と (H 原子の $1s$) $\times 2$

である。ただし、直線型分子の結合軸方向は z 軸に、屈曲型分子は yz 平面上にあるとする。



- (1) 直線型分子における非結合性軌道は①から⑤のどれと考えられるか、また、屈曲型分子ではどうか、理由とともに記号で答えよ。
- (2) AH_2 分子の結合角が 180° から 90° になるにしたがって、②の分子軌道のエネルギーは高くなるのに対し、③の軌道のエネルギーは低くなる理由を定性的に述べよ。
- (3) 次の分子が直線型か屈曲型かをウォルシュの相関図に基づいて予想し、理由とともに結合角の大きなものから順に並べよ。
 - (a) BeH_2 (b) NH_2 (c) H_2O

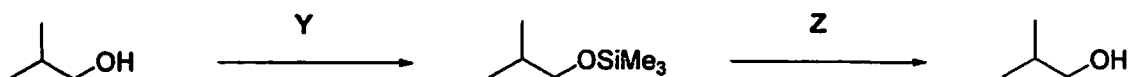
問3 シクロブタジエン (CH)₄ の4 π電子系についてヒュッケル分子軌道法による計算を行う。

- (1) $x = (\alpha - E) / \beta$ として永年行列式を x で記し, これを解いてπ電子エネルギー準位を α と β を用いて求めよ. ただし, α , β , E はそれぞれ, クーロン積分, 共鳴積分, 分子軌道のエネルギーである.
- (2) α と β を用いて全π電子エネルギーと非局在化エネルギーを求めよ.
- (3) π電子エネルギー準位に対応する規格化されたπ分子軌道を求めよ.
ただし, 4個の炭素の規格化された $2p_z$ 軌道はそれぞれ $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ で表せ.

III 次の問題1~3に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題1 2-methyl-1-propanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$) を問1~5の化合物に変換するために必要な反応条件を下記の一覧表から選び、例にならって各段階の生成物も示しながらスキームを完成せよ。但し、反応は1段階とは限らない。また、同じ反応条件を何度用いても良い。

例)



反応条件一覧表(例)

Y: Me_3SiCl , pyridine, Z: H^+ or F^-

問1 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$

問2 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$

問3 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$

問4 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$

問5 $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$

反応条件一覧表

A: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, pyridine, B: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, acid catalyst, heat, C: MCPBA in CH_2Cl_2 , D: PCC in CH_2Cl_2 , E: HBr in CH_2Cl_2 , F: $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in H_2O , G: excess Jones' reagent (CrO_3 under acidic condition), H: LiAlH_4 in THF; then aqueous workup, I: NaBH_4 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, J: NaCN in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, K: NaH in diethyl ether, heat, L: NaN_3 in aqueous alcohol, M: PBr_3 , heat, N: H_2SO_4 , heat, O: CH_3I in DMSO

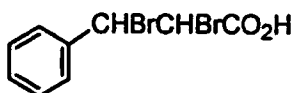
問題2 次の問1~4の各々の記述について、適切な用語および図を用いて説明せよ。

問1 第一級カルボカチオンに比べて第三級カルボカチオンはより安定である。

問2 ヒドロキシ基は脱離基としての能力は低いが、トシル化をすれば極めて良い脱離基となる。
(トシル: *p*-トルエンシルボニル)

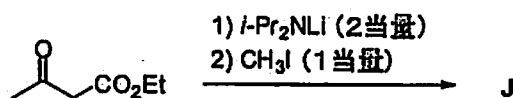
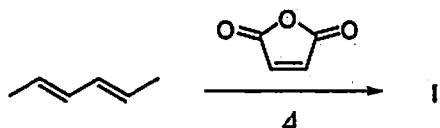
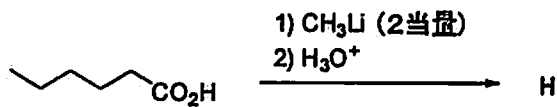
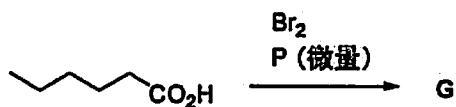
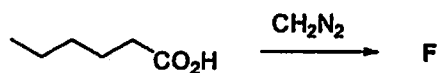
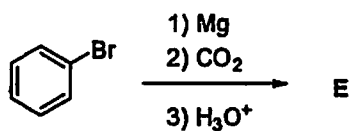
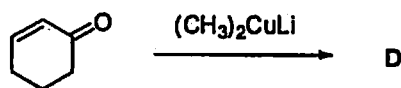
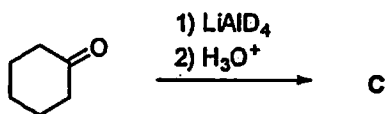
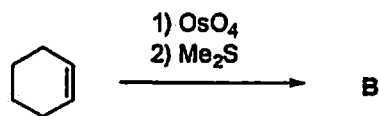
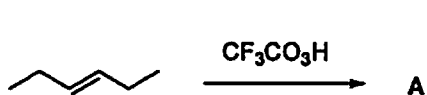
問3 核磁気共鳴スペクトルにおいて、ベンゼン環に結合した水素のシグナルは通常のアルケン水素のシグナルに比べてより低磁場に観測される。

問4 ジブロモ桂皮酸を水酸化カリウム水溶液に溶解させて加熱すると、水に不溶性の物質が生じた。



ジブロモ桂皮酸

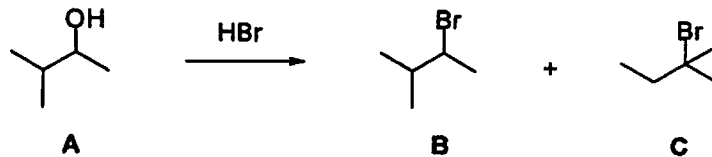
問題3 以下の反応において、予想される主生成物 A ~ J の構造を書け。必要なら立体化学も示せ。



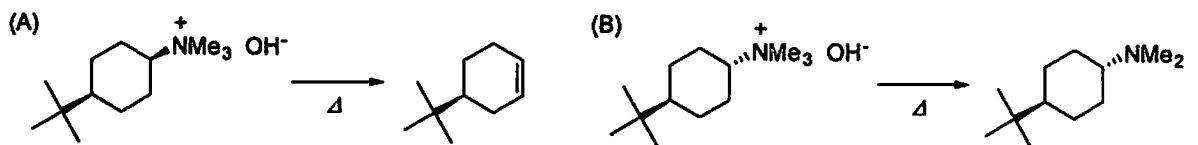
IV 次の問題1~3に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題1 以下の問1~3に答えよ。

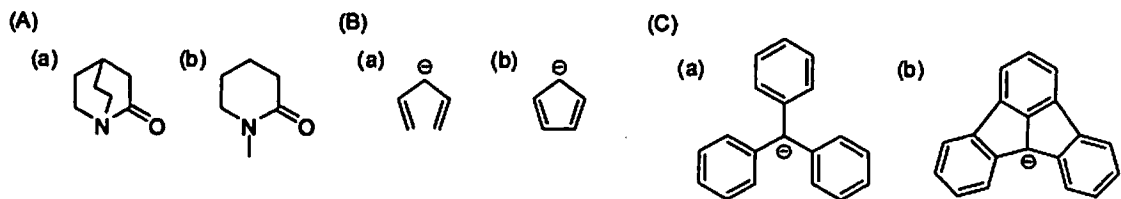
問1 アルコール A を HBr と反応させたところ、生成物は臭化物 B と C の混合物となった。それぞれの生成機構を示せ。



問2 下に示す二つの反応(A), (B)はそれぞれ異なる生成物を与える。その理由を説明せよ。

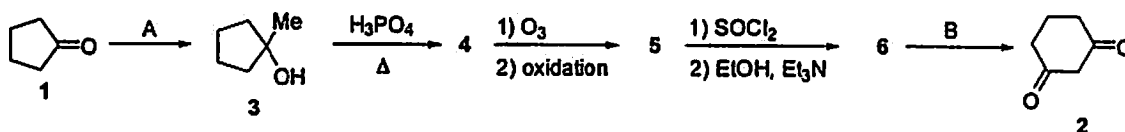


問3 下に示す組になった化合物およびイオンでは、全て(a)の方がより強い塩基性を示す。それぞれについて理由を説明せよ。



問題2 以下の反応スキームによってケトン 1 から 1,3-ジケトン 2 を合成したい。以下の問1~5に答えよ。

反応スキーム



問1 化合物 3 を合成するための反応剤 A を書け。

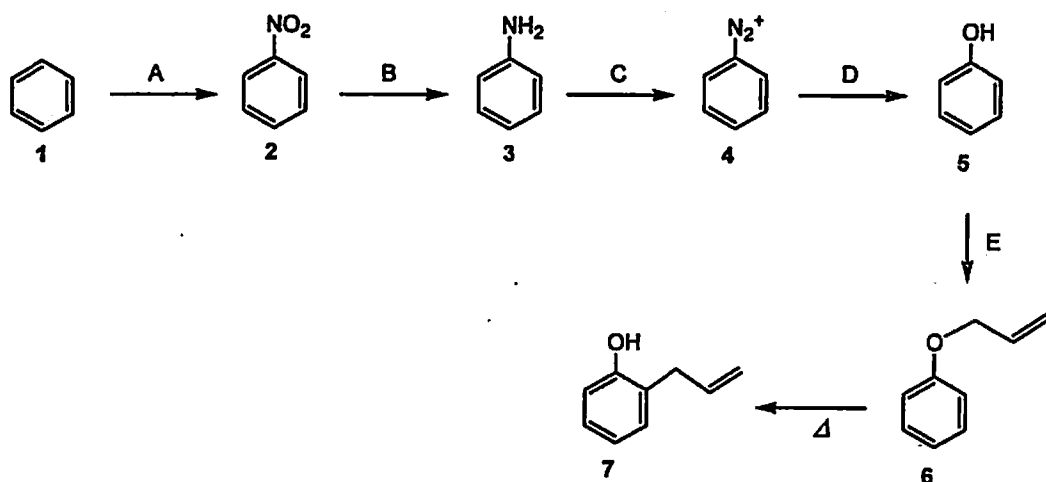
問2 化合物 3 に対してリン酸を作用させて加熱すると、化合物 4 が得られた。この化合物 4 の構造を示せ。

問3 化合物 4 にオゾンを作用させ、その後直ちに酸化したところ、化合物 5 が生成した。この化合物は、¹H NMR スペクトルにおいて、11 ppm 付近に特徴的なシグナルを示した。この化合物 5 の構造を示せ。

問4 化合物 5 に塩化チオニルを作用させ、引き続き塩基性条件下、エタノールと反応させて化合物 6 に誘導した。化合物 6 の ¹H NMR の測定により、最も低磁場側に観測されるシグナルの多重度を答えよ。

問5 最後に、化合物 6 に対して反応剤 B を作用させて最終生成物 2 を合成した。この反応剤 B および反応機構を示せ。

問題3 ベンゼン(1)を出発物とする合成反応の経路を示した。次の問1～2に答えよ。



問1 合成反応に必要な反応剤 A～E を記せ。

問2 化合物 6 から 7 に至る反応は人名反応である。反応名を書き、反応機構を記せ。

V 次の問題 1～3 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題 1 次の問 1～4 に答えよ。なお、数値を求める問題では計算の途中の過程を単位の換算もわかるように記せ。

- 問 1 オールレッド・ロコウの電気陰性度の式を使って、Bi の電気陰性度を求めよ。ただし、Bi の原子番号は 83、遮へい定数は 77.05、Bi の共有結合半径は 152 pm とせよ。答えは有効数字 3 桁で記載せよ。
- 問 2 イオンの分極に影響を与える因子を整理した規則を何と言うか。また、その内容を説明せよ。
- 問 3 フッ化物イオンとヨウ化物イオンではどちらが分極しやすいか。また、その理由を 50 字程度で簡潔に述べよ。
- 問 4 HF と HI の観測された双極子モーメントは、デバイ単位(D)で与えると、それぞれ 1.92 D ならびに 0.38 D である。一方、HF と HI の核間距離はそれぞれ 0.0917 nm と 0.1609 nm である。電気素量 e は $1.602176 \times 10^{-19} \text{ C}$ であり、 $1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}$ である。これより、HF と HI における結合のイオン性 (%) をそれぞれ有効数字 2 桁で与えよ。

問題 2 次の問 1～4 に答えよ。なお、数値を求める問題では計算の途中の過程を単位の換算もわかるように記せ。

- 問 1 体心立方格子と面心立方格子の最隣接格子点数はいくらか。
- 問 2 金属 Na は体心立方構造をとる。また、金属 Na の密度は 0.971 g cm^{-3} 、Na の原子量は 22.99、アボガドロ数は $6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ である。これをもとに金属 Na の格子定数(nm)を求めよ。答えは有効数字 3 桁で与えよ。
- 問 3 体心立方格子と面心立方格子の最大充填率を求めよ。
- 問 4 カプスティンスキーの式に基づいて KNO_3 の格子エンタルピー ΔH (kJ mol^{-1}) を求めよ。なお、 K^+ と NO_3^- の熱化学半径は 138 pm と 189 pm であり、カプスティンスキーの式の定数 k と d はそれぞれ $1.21 \times 10^5 \text{ kJ pm mol}^{-1}$ 、34.5 pm とせよ。答えは有効数字 3 桁で与えよ。

問題3 次の問1～3に答えよ。溶存化学種の活量係数はすべて1とする。また、計算過程も書くこと。

問1 pH = 10 の条件下で、 1.00×10^{-2} M CaCl_2 水溶液を 1.00×10^{-2} M EDTA 二ナトリウム ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 水溶液で滴定した。次の(1)～(3)に答えよ。必要ならば、以下の数値を用いよ。

酸解離定数 ($\text{p}K_a$ 値)

EDTA (H_4Y) : $\text{p}K_{a1} = 2.00$, $\text{p}K_{a2} = 2.75$, $\text{p}K_{a3} = 6.24$, $\text{p}K_{a4} = 10.34$

NH_4^+ : $\text{p}K_a = 9.253$

安定度定数 ($\log K$ 値) $\text{Ca}^{2+} - \text{Y}^{4-}$: $\log K = 10.70$

- (1) 1.00 M NH_3 水溶液と 1.00 M NH_4Cl 水溶液を混合して、pH = 10.000 の緩衝溶液 1.00 L を調製する。それぞれ何 mL を混合すればよいか。有効数字3桁で求めよ。
- (2) この条件における条件付安定度定数を有効数字2桁で求めよ。
- (3) 当量点における遊離の Ca^{2+} の濃度を有効数字2桁で求めよ。ただし、当量点での体積は、滴定前の体積の二倍になっているものとする。

問2 次のセルを考える。

$\text{Pt}, \text{H}_2 (1.0 \text{ atm}) | \text{H}^+ (1 \text{ M}) || \text{KCl} (0.10 \text{ M}), \text{AgCl} | \text{Ag}$

このセルの起電力は 0.28 V であった。



とする。AgCl の溶解度積 K_{sp} を有効数字2桁で求めよ。

ただし、 $2.303RT/F = 0.059 \text{ (V)}$ とし、液間電位は無視できるものとする。

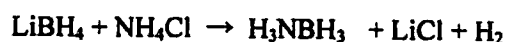
問3 フェノールフタレイン (H_2In) は非解離型と一段階解離した酸型 (HIn^-) が無色、その共役塩基 (In^{2-}) が赤色の pH 指示薬である。 In^{2-} の吸収極大は 553 nm であり、この波長におけるフェノールフタレインの吸光度が A のときに目視で変色を確認できるものとする。553 nm における In^{2-} のモル吸光係数を $\epsilon (\text{cm}^{-1} \text{ M}^{-1})$ 、フェノールフタレインの濃度を $C (\text{M})$ 、フェノールフタレインの二段階目の解離定数を $K_a (\text{M})$ とするとき、目視で赤色を確認できる pH を既知の変数と定数の式で表せ。ただし、この pH において存在するフェノールフタレインの化学種は HIn^- と In^{2-} のみであり、吸光度測定におけるセルの長さは 1 cm であるものとする。

VI 次の問題 1 と 2 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題 1 ホウ素化合物について、次の問 1～4 に答えよ。

問 1 B_2O_3 を窒素化合物と加熱すると容易に BN が合成できる。この六方晶の化合物(BN)はグラファイト様の構造を有する。BN とグラファイトの構造をそれぞれ図示せよ。これらの構造の相違の原因はどのような因子によると考えられるか。その因子を述べよ。

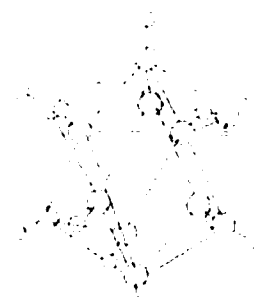
問 2 H_3NBH_3 は次のような反応で合成できる。



この反応を高温で行うと、ボラジンが得られる。ボラジンはベンゼンと構造が似ているが、両者は化学的には性質がかなり異なる。たとえば、ベンゼンは HCl と反応しないが、ボラジンには HCl が容易に付加し、トリクロシクロヘキサン類似体を生成する。ボラジンと HCl の反応を化学反応式で示すとともに生成物の構造式を示せ。また、ベンゼンとの反応性の相違の原因として考えられることを述べよ。

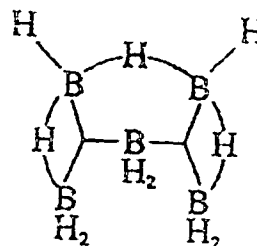
問 3 Wade 則を説明した上で、その法則を利用し、 $B_6H_6^{2-}$, B_5H_9 , B_4H_{10} のそれぞれの構造を推定し、例にならって示せ。

例



$B_{12}H_{12}^{2-}$

問 4 化合物 B_5H_9 , B_4H_{10} について、下に示す例にならって、それぞれの化合物中の結合状態を示せ。これらの結合の種類と特徴についても言及せよ。



“Semitopological” scheme
for the bonding in B_5H_{11}

問題2 コバルトは原子番号27で9族元素である。種々のコバルト(IIまたはIII)錯体に関する以下の問1と2に答えよ。

問1 図1に示す二つの化合物 1,4,7-トリアザシクロノナン (tacn と略す) と 1,4,7-トリチアシクロノナン (ttn と略す) は、どちらも6配位八面体型構造を持つ金属イオンの *facial* 位に三座配位する配位子である。

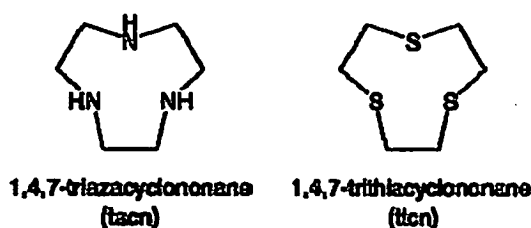


図1 tacn と ttn の構造式

- (1) これらの配位子が二つずつ結合したコバルト(II)錯体 $[\text{Co}(\text{tacn})_2]\text{Cl}_2$ および $[\text{Co}(\text{ttn})_2](\text{BF}_4)_2$ の室温での有効磁気モーメントは、(ボーア磁子単位で) それぞれ $4.8 \mu_B$ (tacn 錯体) と $1.82 \mu_B$ (ttn 錯体) である。このことから、二つの錯体の電子状態の違いを、配位子場による d 軌道エネルギーの分裂と d 電子配置に基づいて説明せよ。
- (2) (1) のような磁化率の違いが生じることから、tacn と ttn の配位子場の大きさはどちらが大きいと考えられるか。そのように考えた理由も述べよ。
- (3) ttn 錯体の紫色結晶 $[\text{Co}(\text{ttn})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2$ 中の六つの Co-S 結合のうち、互いに *trans*-位にある二つの結合 (2.24 \AA) は他の四つの結合 (平均 2.36 \AA) よりも短い。しかし、同じコバルト(II)錯イオンを含む濃赤色の三ヨウ化物(1-)塩 $[\text{Co}(\text{ttn})_2](\text{I}_3)_2$ では、互いに *trans*-位にある二つの Co-S 結合 (2.41 \AA) が他の四つの Co-S 結合 (平均 2.28 \AA) よりも長い。このような結合長の違いが生じる理由を、(1) で考えた $[\text{Co}(\text{ttn})_2]^{2+}$ の電子状態を基に説明せよ。

問2 ペンタアンミンアクアコバルト(III) 塩化物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ の水溶液に亜硝酸ナトリウム NaNO_2 を加えると、反応条件 (温度, 反応時間など) の違いにより、結合 (連結) 異性の関係にある2種類のコバルト(III)錯イオンの塩化物 (赤色結晶および黄色結晶) が生成する。

- (1) この2種類のコバルト(III)錯体を、その分子構造の違いがわかるように図示せよ。また、各々を IUPAC の命名法に従って命名せよ (答えは英語でも日本語でもよい)。
- (2) 上述の例のような金属錯体の配位子置換反応には、大別すると会合機構と解離機構が考えられる。この二つの反応機構の違いを、予想される中間体の構造の特徴も含めて説明せよ。