

演習問題

問7-1

第13族元素の化合物に関する次の文章a～eの記述の正誤を判断し，正しい文章は○，誤っている文章には×を印，誤りを正せ．

a. 第13族元素の水素化物はルイス酸としてヒドリドを受け取ることで，四面体構造をもつ BH_4^- や AlH_4^- となる．これらの塩である NaBH_4 や LiAlH_4 は還元剤として用いることができ，その還元力は， LiAlH_4 のほうが NaBH_4 より弱い．

b. 右の図1に示した BH_3 の二量体であるジボラン B_2H_6 の構造では，6個の水素原子のうち，2個の水素原子は2個のホウ素原子との間で架橋構造をとっている．この B-H-B の結合は3中心2電子結合である．

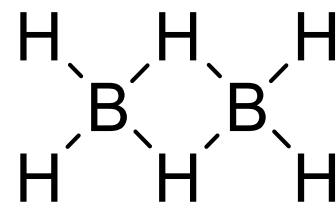


図1. ジボラン

- c. ホウ素のハロゲン化物である BF_3 , BCl_3 , BBr_3 はいずれもLewis酸であるが、最もLewis酸性度が低い化合物は BF_3 である。よって、 $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$ という反応は進行しない。
- d. ジボラン B_2H_6 は、水と速やかに反応し、その結果、 $\text{B}(\text{OH})_3$ と水素 H_2 が生成する。
- e. 三塩基酸であるホウ酸には、弱い殺菌作用がある。
- f. BH_3 には、エーテル($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$)やスルフィド($\text{R}-\text{S}-\text{R}'$)が配位して、例えば、 OEt_2 (ジエチルエーテル) とは、 $\text{BH}_3 \cdot \text{OEt}_2$ の付加体を形成する。(Et=エチル基)

問7-2

ボランの二量体であるジボランは反応性に富む物質である。沸点 -92.6°C の気体で、 BF_3 を出発原料として合成できる。 BF_3 を出発原料として合成するときの反応式を記せ。

また、ジボランと酸素との反応式を記せ。

問7-3

p軌道（3つ），d軌道（5つ）の軌道の名称と，おおよその形を，位相も含めて示せ。

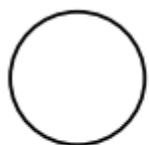
なお，軌道の位相は，例1にならいい，+（プラス）位相の軌道を白抜きの枠線のみ，-（マイナス）位相の軌道を黒の塗りつぶしで示せ。（+，-の符号は不必要）また，必要ならば，例1のように結合軸も併せて示せ。



例1

問7-4

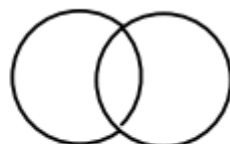
p軌道，d軌道を用いて，反結合性軌道となるような軌道の重なりの例を，下の例1にならい，3種以上図時せよ．ただし，d軌道は必ず1回以上使用すること．また，軌道の位相は，例1にならい，+（プラス）位相の軌道を白抜きの枠線のみ，-（マイナス）位相の軌道を黒の塗りつぶしで示せ．（+，-の符号は不必要）必要ならば，例1のように結合軸も併せて示せ．



+位相のs軌道



-位相のs軌道



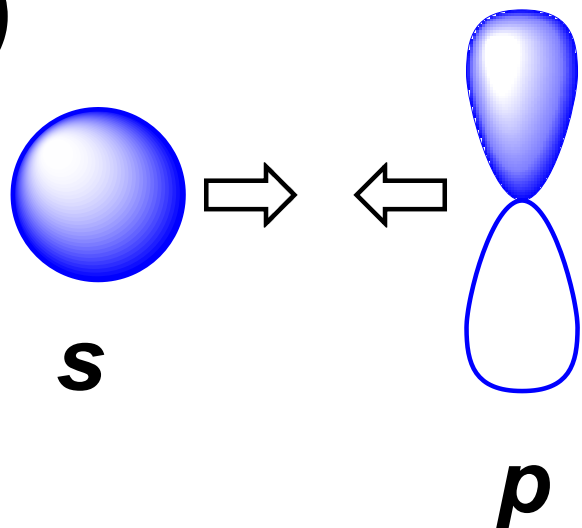
重なりの図示例

例1

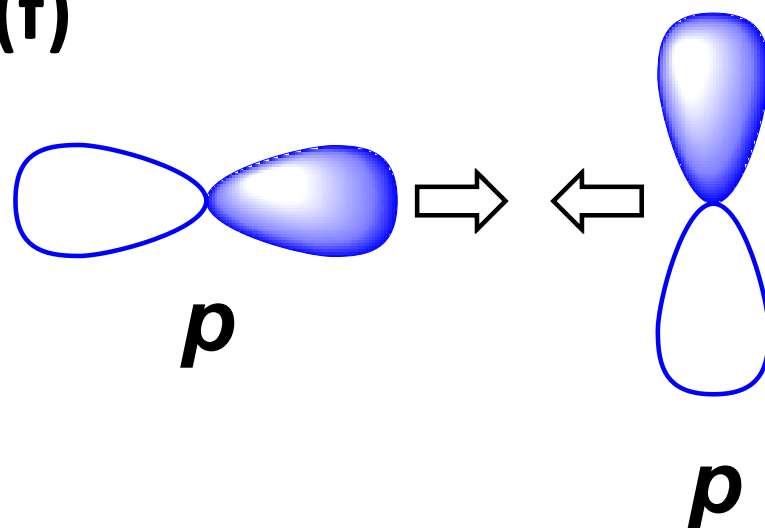
(参考)

相互作用しない組み合わせ

(e)



(f)



(+) と (+)
(-) と (-)

お互いを相殺してしまう

よって、(e)や(f)のような軌道の重なりでは、結合性軌道も、反結合性軌道もできない

問7-5

多電子原子において，例えば主量子数 $n = 2$ の殻においては， s 軌道のエネルギー準位が p 軌道のエネルギー準位よりも低い理由を説明せよ．

問7-6

- 1) 水素 H_2 の基底状態の分子軌道エネルギー準位図を示せ
- 2) He_2 分子が安定に存在しない理由を，分子軌道から説明せよ.

問7-7

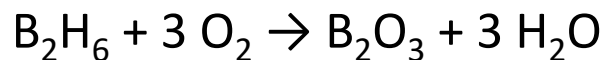
- 1) 基底状態での、 O_2 , superoxide (superoxide anion radical, peroxide) これら3種の化学種の分子軌道エネルギー準位図を記せ。ただし、1s同士の相互作用は省略してよい)
- 2) 上記1)中の3種の化学種の結合次数(BO) を計算せよ。
- 3) 上記1)中の3種の化学種が、常磁性か、反磁性かを答えよ。

(略解)

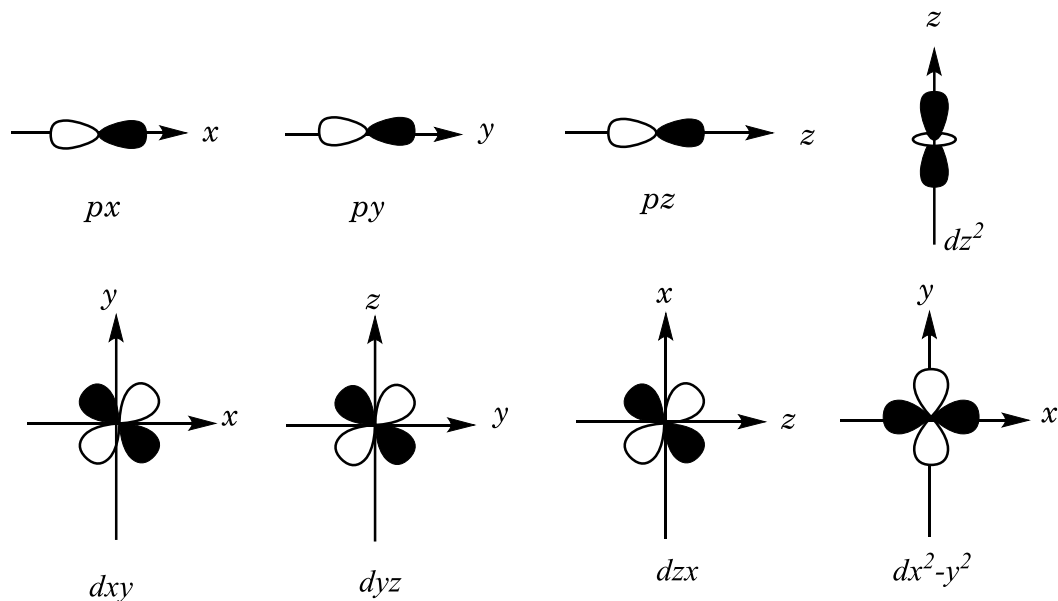
問7-1

a. × (弱い→強い) b. ○ c. × (よって・・・しない→しかし・・・する) d. ○ e. × (三塩基酸→一塩基酸) f. ○

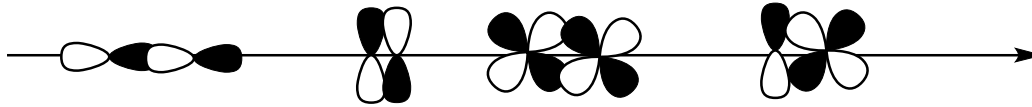
問7-2



問7-3



問7-4

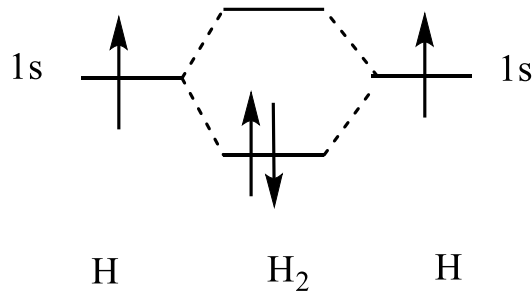


問7-5

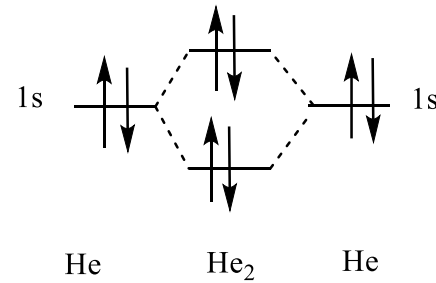
(略) s軌道の方がp軌道より貫入が大きいいため、有効核電荷が大きくなるから

問7-6

1)



2)



2) 反結合性分子軌道に入った電子は、結合性分子軌道によって作られる結合を切断する（原子核を引き離す）ように働く。したがって、 He_2 分子は作られず、He原子が単原子分子として存在せざるを得なくなる。

問7-7

