

[無機・分析化学基礎]

(1) 次の事象に関して利用されている化学現象を、化学反応式を用いて示せ.

- (a) 飛行機内の酸素マスク用の酸素源には塩素酸カリウムの入ったカートリッジを用いている.
- (b) 白色固体の炭化カルシウム (カルシウムカーバイド) は、汎用な液体と反応させると簡単にアセチレンを発生させることができるので、アセチレン源として用いられている.
- (c) 欧米では、車のエアバッグにアジ化ナトリウムが衝撃で爆発的に分解する現象を利用している. この際に、生成物を化学的に安定にするため、硝酸カリウムと二酸化ケイ素を加えておく.

(2) 遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ.

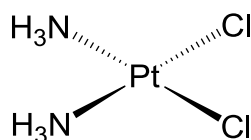
(d) 下に示した 3 個の錯体(I), (II), (III)について、それぞれ下記の(ア), (イ), (ウ)に答えよ.

(ア) 名称 (日本語または英語, 慣用名も可) を記せ.

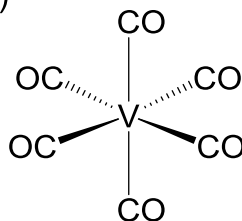
(イ) 化学構造はどの点群に属するか, 記号で示せ.

(ウ) 反磁性か常磁性かを答えよ.

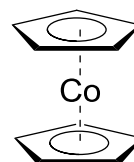
(I)



(II)



(III)



(e) 平面四配位型の *cis*-および *trans*-[Pd(C₂H₅)₂(PPh₃)₂]のいずれかと CO とを反応させたところ, 反応系(A)では C₂H₅COC₂H₅, (B)では C₂H₅CHO と C₂H₄ を生じた. 以下の仮定にしたがって, 反応機構を図示して説明し, (A), (B) が *cis* 体, *trans* 体のいずれの反応系かを答えよ.

- (i) 両異性体とも平面構造を保ちながら反応が進行する.
- (ii) 両異性体ともまず, PPh₃ の脱離と CO の付加がおこり, PPh₃ の位置に CO が置換する.
- (iii) 両異性体とも, エチル基が隣接する M-CO 上に移動してアシル錯体が生成し, T 字形三配位錯体となる.
- (iv) 一方の異性体では, β水素脱離反応が起こり, ヒドリドエチレン錯体になる.

